

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc978 U.S. PRO
10/052203
01/16/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-010347

出 願 人

Applicant(s):

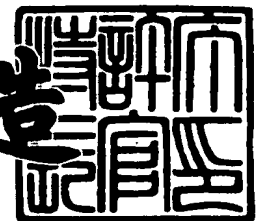
コニカ株式会社

#2
D.G.
5-8-02

2001年 9月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3089320

4989

【書類名】 特許願
【整理番号】 DJJ00043
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
G03G 15/20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 大村 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 松島 朝夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 山崎 弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 西森 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 山田 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 平野 史朗

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するもので、該島にあたる部分のフェレ水平径の平均値が200～900nmであり、かつ該フェレ水平径の変動係数が40%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するもので、該トナー粒子1個中あたり1～20個の島を有するトナーが全体の99個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該島の形状係数の平均値が140～220で、その変動係数が35%以下であり、該島の形状係数が100～120の範囲にある島の割合が該トナー粒子中に存在する全島の10個数%以下であり、該形状係数が240以上である島の割合が該トナー粒子中に存在する全島の15個数%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該島の形状係数の平均値が160～200で、その変動係数が35%以下であり、該形状係数100～120の範囲にある島の割合が該トナー粒子中に存在する全島の5個数%以下であり、該形状係数が240以上である島の割合が該トナー粒子中に存在する全島の10個数%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、20,000～120,000nm²であり、かつ該ボロノイ多角形の面積の変動係数が25%以下であることを特徴とする静電荷像現像用ト

ナー。

【請求項 6】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、 $40,000 \sim 100,000 \text{ nm}^2$ であり、かつ該ボロノイ多角形の面積の変動係数が 20 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、 $20,000 \sim 120,000 \text{ nm}^2$ であり、かつ、 $160,000 \text{ nm}^2$ 以上の面積を有する島を 3 ～ 20 個数 % 含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、トナー粒子断面における重心を中心とする半径 1000 nm の円の内側に存在する島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、円の外側に存在する島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値よりも小さいことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、該海島構造中隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形のうち、トナー外周に接して存在するボロノイ多角形について、該ボロノイ多角形の面積が $160,000 \text{ nm}^2$ 以上となる島が 5 ～ 30 個存在することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、該島が輝度の異なる島より構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 1】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するもので、該樹脂が海の部分を構成し、離型剤の島と着色剤の島からなることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 2】 該トナーは、角がないトナー粒子の割合が 5 0 個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が 2 7 %以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 3】 該トナーは、形状係数が 1 . 2 ～ 1 . 6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 6 5 個数%以上であり、形状係数の変動係数が 1 6 %以下で、かつ、個数粒度分布における個数変動係数が 2 7 %以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 4】 該トナーは、トナー粒子の粒径を D (μm) とするときに、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0 . 2 3 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 7 0 %以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 5】 該トナーは、個数平均粒径が数平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 6】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する請求項 1 ～ 1 5 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 7】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 8】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する請求項

1～17の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、少なくとも重合性単量体に結晶性物質を溶かした後、重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項19】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する請求項1～18の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、多段重合法によって得られる複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する請求項1～19の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、樹脂および着色剤粒子の表面に、塩析／融着法によって樹脂粒子を融着させてなる樹脂層を形成させて得られるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項21】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、請求項16～20の何れか1項に記載のトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項22】 感光体上に形成された静電潜像を可視画像化し、該可視画像を記録紙上に転写、加熱定着させる工程を有する画像形成方法において、該可視画像化を請求項1～15の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナーを用いて行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項23】 感光体上に形成された静電潜像を可視画像化し、該可視画像を記録紙上に転写、加熱定着させる工程を有する請求項22に記載の画像形成方法であって、該感光体上への照射がデジタル露光によって行われるものであることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式による画像形成方法では、デジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流となってきた。デジタル方式の画像形成方法は、1200dpi（1インチあたりのドット数）等の1画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

【0003】

この様な高画質化の観点からトナーの小粒径化が進められている。これまでの電子写真画像の形成には、バインダー樹脂と顔料とを混合、混練後に粉碎して得られるトナー粉体を分級工程で分級した、いわゆる粉碎トナーが主としてもちいられてきたが、この様な製造工程を経て得られるトナーは、トナー粒子の小粒径化や粒度分布の均一化には限界があり、トナー粒子を小粒径化し、その粒度分布や形状の均一化を達成するのは不十分である。この様な粉碎トナーを用いた電子写真画像では、十分な高画質化の達成は困難である。

【0004】

近年、トナー粒子の小粒径化、粒度分布及び形状の均一化を達成する手段として、懸濁重合法や乳化重合法により得られた重合トナーが注目されている。該重合トナーは、原料モノマーを水系で均一に分散させた後に重合させトナーを製造することから、懸濁重合法や乳化重合法等により得られる樹脂粒子と着色剤粒子とを会合（凝集および融着）させる技術が開発途上の段階にある。

【0005】

一方、紙等の画像形成支持体上に形成されたトナー像を定着する方式として、当該トナー像が形成された画像形成支持体を加熱ローラーと加圧ローラーの間を通過させて定着させて熱ロール定着方式が広く利用されている。しかしながら、熱ロール定着方式では、熔融状態のトナーが加熱ローラに付着するオフセット現象により画像汚れが発生しやすいという欠点を有している。

【0006】

そこで、オフセット現象の発生を防止するための手段として、定着装置の加熱ローラの表面にシリコンオイルを塗布し、当該加熱ローラにトナーに対する離

型性を付与することが知られ、この方法は使用するトナーの種類が制限されない点で有利である。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、この様な方法では、転写紙上にシリコンオイルが塗布されてしまうためにボールペン等の筆記具での書き込みができず、ビジネス文書には不向きであった。また、シリコンオイル中に含まれる揮発し易い成分が、加熱ローラ表面の熱によって揮発し、光学系や帯電極等に付着してこれらを汚染し、画像不良を発生させる問題も有している。

【 0 0 0 8 】

また、装置の高速化やプリントオンデマンド対応による大量コピー、更には中閉じ製本機構等のフィニッシャーを装備する機器が増加しつつある。

【 0 0 0 9 】

以上の様な観点から、シリコンオイルを定着装置（加熱ローラ）に供給しない、または、定着装置へ供給するシリコンオイルの量をきわめて低いものとするオイルレス定着技術に対する要求が日毎に高まりつつある状況である。

【 0 0 1 0 】

また、装置の高速化、プリントオンデマンド対応による大量コピーや中閉じ製本機構等のフィニッシャーを装備した機器の台頭し、これらの装置では製本等で束ねられた紙同士が接触して、紙上のトナーが隣のページの白地に転写したり、擦られることで汚れを発生させる問題を有する。

【 0 0 1 1 】

この様な要請に対して、トナーにワックス等の離型剤を添加することにより、トナー自体に離型性を付与することが広く行われ、重合法により得られるトナー（重合トナー）にも離型剤粒子を添加含有させることが行われ、重合工程において樹脂粒子と離型剤粒子とを会合させる方法が知られている。しかしながら、この方法で得られるトナーでは、会合粒子（着色粒子）内に十分な量の離型剤を導入することができず、また、形成される会合粒子間において、離型剤の含有量にバラツキが生じ、トナー全体として十分な離型性（耐オフセット性）を発揮することができない。

【 0 0 1 2 】

これらの問題に対して、特開平 8 - 4 1 4 6 8 号公報に示される様に離型剤に用いられる化合物を改良したり、トナー中への添加量を増やす技術が検討されているが、樹脂粒子と離型剤粒子との会合粒子から構成されるという構造上の原因により、当該会合粒子より離型剤が遊離し、この離型剤が現像剤を劣化させたり、トナー流動性を低下させたり、感光体フィルミング問題を発生させるといった問題を有している。

【 0 0 1 3 】

また、トナー粒子構造に着目し、トナー粒子構造中において結着樹脂相中に離型剤相を相分離させた構造をとる海島構造をとるトナーが特開平 3 - 2 9 6 0 6 7 号公報や特開平 1 0 - 1 6 1 3 3 8 号公報、特開平 5 - 8 8 4 0 9 号公報に開示されているが、これらの特許では、トナー粒子中における離型剤添加量のばらつきのあることを言及するものではなく、このばらつきを十分に制御させることについては何も示唆されるものではなかった。また、これらの特許で開示されたトナーは、離型剤が相分離した構造を採ってはいるもののトナー粒子の中央に離型剤相が塊となって存在する構造を採るため、離型剤を効果的にトナー粒子外に滲出させることが困難な構造となりトナー粒子に添加する離型剤の量を多くせざるを得なく、また離型剤がトナー外に滲出するまでの距離を要するため画像定着時に離型剤が外に適量滲出しにくく十分なオフセット性改良も達成することができなかった。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上の様な事情に基づいてなされたものである。すなわち、

本発明の第 1 の目的は、オイルレス定着に対応した耐オフセット性に優れ、適度なグロスを有するとともに、画像汚れのない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することの可能な静電荷像現像用トナーを提供することである。

また、本発明の第 2 の目的は、感光体フィルミングの発生させず、またクリーニング性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することである。

また、本発明の第 3 の目的は、紙同士の擦りや接触に対しても強度を有し、製

本時など印刷物を重ねて保存しても紙を汚染することのない強度な定着性を有する静電荷像現像用トナーを提供することである。

更に、本発明の第4の目的は、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することのできる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

そして、本発明の第5の目的は、上記の様な優れたトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明者等は、不眠不休の検討の末、本発明の樹脂粒子と結晶性物質の粒子を会合させて得られる海島構造を有する重合トナーの構造に着目し、トナー粒子中の結晶性物質領域の形状を特定することで本発明の課題が達成されることを見出したのである。すなわち、本発明は以下に示される何れか1項の構成を採ることにより、達成されるものである。

【0016】

〔1〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するもので、該島にあたる部分のフェレ水平径の平均値が200～900nmであり、かつ該フェレ水平径の変動係数が40%以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0017】

〔2〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するもので、該トナー粒子1個中あたり1～20個の島を有するトナーが全体の99個数%以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0018】

〔3〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、概トナー粒子は海島構造を有するものであり、該島の形状係数の平均値が140～220で、その変動係数が35%以下であり、該形状係数が100～120の範囲にある島が10%以下であり、該形状係数が240以上である

島が 1 5 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 1 9 】

〔 4 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該島の形状係数の平均値が 1 6 0 ～ 2 0 0 で、その変動係数が 3 5 % 以下であり、該形状係数 1 0 0 ～ 1 2 0 の範囲にある島が 5 % 以下であり、該形状係数が 2 4 0 以上が 1 0 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 2 0 】

〔 5 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、 2 0 , 0 0 0 ～ 1 2 0 , 0 0 0 nm^2 であり、かつ該ボロノイ多角形の面積の変動係数が 2 5 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 2 1 】

〔 6 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、 4 0 , 0 0 0 ～ 1 0 0 , 0 0 0 nm^2 であり、かつ該ボロノイ多角形の面積の変動係数が 2 0 % 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 2 2 】

〔 7 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は海島構造を有するものであり、該海島構造中の隣接し合う島の重心間の垂直 2 等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、 2 0 , 0 0 0 ～ 1 2 0 , 0 0 0 nm^2 であり、かつ、 1 6 0 , 0 0 0 nm^2 以上の面積を有する島を 3 ～ 2 0 個数 % 含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 2 3 】

〔 8 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、トナー粒子断面に

おける重心を中心とする半径1000nmの円の内側に存在する島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が、円の外側に存在する島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値よりも小さいことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0024】

〔9〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、該海島構造中隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形のうち、トナー外周に接して存在するボロノイ多角形について、該ボロノイ多角形の面積が160,000nm²以上となる島が5～30個存在することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0025】

〔10〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するものであり、該島が輝度の異なる島より構成されていることを特徴とする前記1～9の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0026】

〔11〕少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子は、海島構造を有するもので、該樹脂が海の部分を構成し、結晶性物質の島と着色剤の島からなることを特徴とする前記1～10の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0027】

〔12〕該トナーは、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記1～11の何れか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0028】

〔13〕該トナーは、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下で、かつ、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記1～11の

何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【 0 0 2 9 】

〔 1 4 〕 該トナーは、トナー粒子の粒径を D (μm) とするときに、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0. 2 3 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 7 0 % 以上であることを特徴とする前記 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 0 】

〔 1 5 〕 該トナーは、個数平均粒径が数平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記 1 ～ 1 1 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 1 】

〔 1 6 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する前記 1 ～ 1 5 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 2 】

〔 1 7 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する前記 1 ～ 1 6 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 3 】

〔 1 8 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する前記 1 ～ 1 7 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、少なくとも重合性単量体に結晶性物質を溶かした後、重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 4 】

〔 1 9 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する前記 1 ～ 1 8 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、多段重合法によって得られる複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られるもので

あることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 5 】

〔 2 0 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する前記 1 ～ 1 9 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーであって、該トナーは、樹脂および着色粒子の表面に、塩析／融着法によって樹脂粒子を融着させてなる樹脂層を形成させて得られるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【 0 0 3 6 】

〔 2 1 〕 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、前記 1 6 ～ 2 0 の何れか 1 項に記載のトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【 0 0 3 7 】

〔 2 2 〕 感光体上に形成された静電潜像を可視画像化し、該可視画像を記録紙上に転写、加熱定着させる工程を有する画像形成方法において、該可視画像化を前記 1 ～ 1 5 の何れか 1 項に記載の静電荷像現像用トナーを用いて行うことを特徴とする画像形成方法。

【 0 0 3 8 】

〔 2 3 〕 感光体上に形成された静電潜像を可視画像化し、該可視画像を記録紙上に転写、加熱定着させる工程を有する前記 2 2 に記載の画像形成方法であって、該感光体上への照射がデジタル露光によって行われるものであることを特徴とする画像形成方法。

【 0 0 3 9 】

本発明のトナー粒子は、海島構造を有するものであるが、海島構造とは、連続相中に、閉じた界面（相と相との境界）を有する島状の相が存在している構造のものをいう。すなわち、本発明のトナーでは、トナー粒子を構成する樹脂、着色剤、結晶性物質の各成分は、お互いに相溶せずに、それぞれが独立して相を形成するため、トナー粒子は海島構造を有するものとなる。そして、本発明はトナーという性質上、海である樹脂の連続相中に、結晶性物質の島と着色剤の島とが存在している構造をとるものとなっている。

【 0 0 4 0 】

この様にして、本発明のトナー粒子は、連続相中に別の構成成分の相が島状に存在している構造を採るものであり、本発明では、該トナー粒子を構成する島部分のフェレ水平径の平均径とその水平径の値を特定範囲内に揃えることによって、トナー粒子中より遊離する結晶性物質の量を激減させることを見出し、その結果トナー粒子に添加された結晶性物質が画像形成時に効果的にその機能を発揮することにより、オフセット性が改良され、感光体のフィルミング発生を抑制する等の上記課題を達成したものである。

【 0 0 4 1 】

すなわち、従来の技術においては、重合トナーに添加された結晶性物質は、トナー粒子より遊離しやすい傾向にあったが、本発明はこの問題を解決したのである。本発明において、結晶性物質の遊離を効果的に防ぐことを達成させた明確な理由は必ずしも完全に解明されているものではないが、おそらく、従来技術のものは添加された結晶性物質の形状が球形、もしくは球形に近い形状のため添加された結晶性物質の粒子がトナー粒子中を容易に移動し、又、結晶性物質粒子が球形、もしくは球形に近い形状であるためにトナー粒子中における接触面積が小さいために結晶性物質がトナー粒子中で堅固に保持されず、粒子中よりこぼれ落ちてしまうものと推測される。

【 0 0 4 2 】

これに対し、本発明のトナー粒子は、トナー粒子中の結晶性物質の島が、粒子中で堅固に保持される形態をとっているため、加圧定着工程時以外ではトナー粒子中より遊離することなく安定かつ堅固に保持され、加圧定着の際に迅速かつ確実にトナー粒子外に滲出させる機能が付与させられたものと推測される。また、トナー粒子外に適度に滲出した離型機能を有する結晶性物質により、定着像表面にも摩擦係数の低い結晶性物質による保護層が形成されることにより汚れの問題が解消され、特に、製本時の様な画像情報の掲載された紙を束ね、重ね合わせたときに生ずる汚れ発生の防止も達成している。

【 0 0 4 3 】

本発明のトナー粒子は、その構造が海島構造を有するものであることは、透過型電子顕微鏡で撮影されたトナー粒子の断面写真により、トナー粒子中に輝度の

異なる領域を有しているものであることが確認できる。すなわち、本発明のトナー粒子は、上記透過型電子顕微鏡により、連続相中（結着樹脂の相）に輝度の異なる粒状の島（結晶性物質の相、及び着色剤の相）が存在することが確認される。更に、電子顕微鏡の観察結果より得られた結果に基づいて、トナー粒子1個中の島の個数、島の形状係数、島のフェレ水平径等のトナー粒子中の海島構造を特定する因子が数値として得られるものである。

【 0 0 4 4 】

透過電子顕微鏡写真における輝度とは、トナー粒子を構成する各要素、すなわち結着樹脂、着色剤、及び結晶性物質の結晶状態の差に起因して発生する電子線透過率の差を可視化することにより生ずるものであり、一般に着色剤は結着樹脂よりも電子線の透過率が低いため低輝度に撮影され、結晶性物質は結着樹脂よりも高輝度寄りに撮影される。

【 0 0 4 5 】

電子顕微鏡写真において、低輝度とは画素（ピクセル）の輝度信号を256階調に分割した時に0～99階調にあるものを言い、中輝度とは80～160階調の範囲にあるもの、高輝度とは127～255階調にあるものをいうが、本発明では相対的なもの、すなわち前述のトナー粒子の構成要素を写真によりそれぞれ判別できるものであればよく必ずしも上記の範囲に限定されるものではない。例えば、結晶性物質の島について、透過型電子顕微鏡観察用の切片を80～120℃の環境下に置くと流出し空孔として観察されるため、着色剤の島と容易に識別が可能である。

【 0 0 4 6 】

この様にして、本発明においてはトナー粒子中の各構成要素を輝度を基に識別することにより、海は海として、島は島として電子顕微鏡写真によって目視判定、識別することを可能にしているものであり、電子顕微鏡装置に設置されている画像解析装置によって輝度の情報を目視により識別可能なイメージ情報に変換させているものである。

【 0 0 4 7 】

また、図1（a），（b）は、ともに本発明の海島構造を有するトナー粒子の

一例として示す模式図であり、電子顕微鏡写真においては、本願発明のトナー粒子は、この模式図に示す様に連続相と輝度の異なる島部とから構成されるものであることが観察される。また、トナー粒子の外周に沿って長さ a、深さ b の島部を有しない領域が存在するものである。

【 0 0 4 8 】

本発明において、島部を構成する結晶性物質とは融点を有する有機化合物であって、好ましくはその化合物構造中にエステル基を含有する炭化水素化合物である。本発明のトナー粒子中の結晶性物質の融点はトナーの軟化点よりも低い温度で、具体的には 1 3 0℃ 以下のものである。該有機化合物は、好ましくはその構造中にエステル基を有するもののものであり、結晶性ポリエステル化合物も含まれるものである。

【 0 0 4 9 】

なお、本発明のトナーにおいて、島部を構成する結晶性物質が融点を有することを確認する方法としては D S C によって確認することができるものであり、結晶性を有するものであることは X 線回折装置等の手段によって確認できるものである。また、本発明のトナー中に含有される結晶性物質は、画像形成時において離型剤としての機能を発揮するものも含有されるものである。

【 0 0 5 0 】

かかる結晶性物質の融点は 5 0 ~ 1 3 0℃ であることが好ましく、更に好ましくは 6 0 ~ 1 2 0℃ とされる。5 0 ~ 1 3 0℃ の範囲に融点を有する結晶性物質を含有したトナーでは、その溶融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができ、しかも、当該結晶性物質が存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。

【 0 0 5 1 】

結晶性物質の融点が 5 0℃ 未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じる。一方、融点が 1 3 0℃ を超える場合には、溶融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。

【 0 0 5 2 】

ここで、結晶性物質の融点は示差熱量分析装置（DSC）にて測定された値を云い、具体的には、0℃から200℃まで10℃/minの条件で昇温（第一昇温過程）したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。そして、この融点は、後述する「DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク（P1）」と一致するものである。

【 0 0 5 3 】

融点の具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。示差熱量分析装置（DSC）による融点の具体的な測定方法は、昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度を第一昇温過程での吸熱ピークP1とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度を第一冷却過程での発熱ピークP2とする。

【 0 0 5 4 】

本発明のトナーに用いられる結晶性物質は、DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク（P1）が50～130℃、特に60～120℃に存在することが好ましい。また、DSCによる第一冷却過程での発熱ピーク（P2）が30～110℃、特に40～120℃に存在することが好ましい。ここに、吸熱ピーク（P1）と、発熱ピーク（P2）とは、 $P1 \geq P2$ の関係が成立する。温度差（ $P1 - P2$ ）は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

上記のような熱的特性を有する結晶性物質を含有させることにより、優れたオフセット防止効果（広い定着可能温度域）および優れた定着性（高い定着率）を発揮させることができる。本発明の効果を発揮させるためには、結着樹脂と結晶性物質とが互いに相分離した状態で存在していることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

すなわち、結晶性物質はシャープに溶解し、結果としてトナー全体の溶融粘

度を下げることができ、定着性を向上することができるものである。また、互いに相分離して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0057】

吸熱ピーク（P1）が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、保存安定性が低下する。また、吸熱ピーク（P1）が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、結果として定着性の向上及び耐オフセット性の向上を図ることができない。

【0058】

再結晶化の状態を示す発熱ピーク（P2）が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。また、発熱ピーク（P2）が110℃を超える範囲に存在する場合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる溶融温度も高くなり、低温定着性が損なわれる。

【0059】

本発明のトナー粒子の構造を観察することのできる透過型電子顕微鏡装置は、通常当業者の間でよく知られた機種で十分観察され、例えば、「LEM-2000型（トプコン社製）」等が用いられる。本発明では、10,000倍の倍率で1000個以上のトナー粒子の投影面から本発明で特徴とされるトナー粒子内における島部の個数等の透過型電子顕微鏡写真の結果より得られる値を算出したものである。

【0060】

本発明において、透過型電子顕微鏡を用いた撮影方法は、トナー粒子を測定する際に行う通常知られた方法で行われるものである。すなわち、トナーの断層面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後、包埋し硬化させてもよく、粒径100nm程度のスチレン微粉末に分散させた後加圧成形した後、必要により得られたブロックを四三酸化ルテニウム、又は四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えた

ミクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用い、トナーの断層形態を写真撮影した。当該写真からトナー粒子中における結晶性物質の領域の形状を目視で確認するとともに、該電子顕微鏡装置に備えられた画像処理装置「ルーゼックスF」（ニレコ（株）社製）により、撮影された画像情報を演算処理によって、トナー粒子内における島部のフェレ径、個数、形状係数の値が得られるものである。

【 0 0 6 1 】

以上の方法により、本発明のトナー粒子の構造は特定される。以下、本発明のトナー粒子の構造を特定する因子について詳細に説明する。

【 0 0 6 2 】

本発明のトナーのトナー粒子内に存在する島部のフェレ水平径の平均値は、200～900nmであり、好ましくは300～750nm、特に好ましくは450～700nmのものである。トナー粒子内のフェレ水平径の平均値が200nmに満たないものでは、トナー粒子から滲出する結晶性物質の量が少な過ぎるため画像形成上好ましくなく、また、フェレ水平径の平均値が900nmを超えてしまうとトナー粒子表面における電荷密度を不均一にさせるために画像形成上好ましくない。

【 0 0 6 3 】

なお、本発明で用いられるフェレ水平径とは、トナー粒子を水平上に任意の状態で置いたときにおける粒子の水平方向の長さを表すもので、島部のフェレ水平径とは、この様に任意に置かれたトナー粒子の内部に存在する各島の水平方向の長さを表すものである。

【 0 0 6 4 】

本発明のトナー粒子内における島部のフェレ水平径の変動係数は、40%以下であり、好ましくは、35%以下、特に好ましくは30%以下のものである。本発明のトナーのトナー粒子内の島部のフェレ水平径の変動係数は、下記の式によって得られる。

$$\text{フェレ水平径の変動係数} = \{ S^2 / K^2 \} \times 100 (\%)$$

〔式中、S²は100個の島部のフェレ水平径の標準偏差を示し、K²はフェレ

水平径の平均値を示す。]

【 0 0 6 5 】

本発明において、トナー粒子内の島部のフェレ水平径の変動係数とは、フェレ水平径の平均値のバラツキ、すなわち結晶性物質の各島の大きさのバラツキを表すものである。フェレ水平径の変動係数が40%を超えてしまうと、島の大きさが非常にばらついた状態となるため、結晶性物質が定着部材（ローラ又はベルト）上に均一な離型剤層を形成できず、オフセット発生するトナーが発生するので、好ましくないものとなる。

【 0 0 6 6 】

また、本発明では、変動係数が40以下となれば本発明は達成されるものであって、必ずしもこの変動係数の値が0の場合、すなわち、フェレ水平径のバラツキが全くない状態となる必要性はないものである。

【 0 0 6 7 】

本発明のトナーは、トナー粒子1個中に、1～20個の島を99個数%以上有するものである。これは本発明のトナーではそのトナー粒子中に結晶性物質の粒子が必ず含有され、存在していることを意味するものである。すなわち、従来のトナーにおいては、粉碎トナーは云うに及ばず、特開平5-88409号公報に開示の懸濁重合トナーにおいてさえ、数%オーダーでトナー粒子中に離型剤等の添加物の含有されていないトナーが存在することが確認されており、これまでのトナーでは、各トナー粒子中に離型剤等の添加剤が必ず含有されているものと必ずしも断言できるものではないのである。しかしながら、本願発明のトナーは、後述のミニエマルジョン多段重合法によって製造されるためと推測されるが、得られたトナーを測定するとトナー粒子中に確実に結晶性物質の含有されているものであることが確認されている。

【 0 0 6 8 】

本発明のトナーが、トナー粒子1個中に1～20個の島を有するものが99個数%以上有するものであることは、トナー1000個の透過型電子顕微鏡写真により、各トナー粒子1個中に存在する島（結晶性物質）の個数を算出し、その個数の平均値を求めたものである。本発明では、トナー粒子1個中に存在する結晶

性物質の島の個数が1～20個であるが、好ましくは8～18個、特に好ましくは、10～16個である。なお、1つのトナー粒子中に島が1つも存在しないものは、海島構造を有しないもので、本発明外のものである。また、島の数20個を超えるものは、トナー粒子中の結晶性物質の添加量が多すぎる状態であり、画像形成上好ましくないものである。

【0069】

本発明のトナーでは、トナー粒子中における島の形状係数は、その平均値が140～220の範囲内にあるものである。ここで島の形状係数とは、トナー粒子中に存在する島の形状を数値化したものであり、その値は、以下の式によって算出されるものである。

$$\text{島の形状係数} = \left[(\text{島の最大長})^2 \times \pi / (\text{島の面積}) \times 4 \right] \times 100$$

【0070】

上式より定義される形状係数は、島の形状を数値化したものであって形状係数100の島とは真球形状のものである。形状係数の値が大きくなる程島の形状は細長いものであることを示すものであり、形状係数の値が100から数値が増大するにつれて、島の形状が真球状→楕円状→針状となっていくことを示すものである。

【0071】

また、本発明では、形状の変動係数により、島の形状のばらつきを定量化している。島の形状の変動係数は下記式により定義されるものである。

$$\text{形状係数の変動係数} = \{ S3 / K3 \} \times 100 (\%)$$

〔式中、S3は100個の島部の形状係数の標準偏差を表し、K3は形状係数の平均値を示す。〕

【0072】

本発明では、形状係数の平均値が140～220のものは、その変動係数の値が35%以下で、形状係数の平均値が100～120の範囲のものの割合が10個数%以下、形状係数の平均値が240以上のものの割合が15個数%以下である。すなわち、本発明では、形状係数が特定の分布を有することで結晶性物質のトナー粒子外への滲出速度を制御できる知見に基づくものである。本発明では形

形状係数の平均値が140～220のものはその変動係数が35%以下であればよいものであるが、変動係数が0%、つまり、形状係数の平均値が140～220のものにおいて島の形状にばらつきの全くない、形状の揃った状態である必要はない。

【0073】

本発明では、島の形状係数が140～220の島は、トナー粒子中からこぼれ落ちることなく堅固に保持されつつ、加圧定着時においては効果的に結晶性物質を滲出させるものであることが見出された。形状係数が140未満のものは球形に近くなるだけ島がトナー粒子中よりこぼれ落ちてしまう傾向が強くなり、220を超えていくものは形状が細長いものとなるために加圧定着時に結晶性物質がトナー粒子の外に効果的に滲出することが困難になる傾向がある。

【0074】

但し、形状係数の平均値が140～220のものの変動係数が35%を超えてしまうもの、100～120の範囲のものの割合が10個数%を超えてしまうもの、及び240以上のものの割合が15個数%を超えてしまうと、粒子よりこぼれ落ちず、しかも効果的に結晶性物質の滲出の行えるものであっても島の形状があまりに不統一なものとなってしまうために、また、粒子からこぼれ落ち易い島や効果的に結晶性物質の滲出の行えない島の割合が増えてしまうため、画像形成上離型剤としての効果を発揮しにくくなり本発明で見出した効果を得ることが困難となるため好ましくない。

【0075】

本発明のトナー粒子中における島の形状は、前述したとおりであるが、より好ましくは、島の形状係数の平均値が160～200のものでは、その変動係数が35%以下であり、島の形状係数の平均値が100～120にあるものの割合が5個数%以下、島の形状係数の平均値が240以上のものの割合が10個数%以下である。

【0076】

本発明の海島構造を有するトナー粒子は、島部を構成するものは前述の結晶性物質成分の他に、着色剤成分もトナー粒子中で着色剤の島を形成してトナー粒子

中に存在するものもある。着色剤成分の島は、図 1 において島 B で示されるものである。これらの結晶性物質成分の島と着色剤成分の島とは、双方の輝度が異なるので電子顕微鏡写真において容易に識別できるものである。なお、本発明はトナー粒子中の海島構造中の島部を各種パラメータによって特定するものであるが、結晶性物質成分の島についてはこれまで述べてきたフェレ水平径、個数、及び島の形状係数を用いて特定するものであって、着色剤成分の島は、以下に述べるボロノイ多角形の面積に基づいて特定するものである。

【 0 0 7 7 】

本発明では、トナー粒子の海島構造中の島部について、種々の数値特性値が算出されているが、これらの値は電子顕微鏡装置により観察された画像情報に基づいて電子顕微鏡装置に付設された画像解析装置により算出されるものである。

【 0 0 7 8 】

本発明で用いられるボロノイ多角形の面積とは、トナー粒子中における島部の占有状況を示すものである。ボロノイ多角形あるいはボロノイ多面体とは、例えば岩波理化学事典にも掲載されている様に、空間中、あるいは平面上に多数の点が分散しているときに隣り合った点の垂直 2 等分面、垂直 2 等分線を作ることにより空間全体を多面体に、または平面全体を多角形に分割させ、この様にして形成される多面体をボロノイ多面体、多角形をボロノイ多角形と呼び、この様な空間や平面の分割をボロノイ分割と呼ぶ。図 2 にボロノイ多角形によって分割した本発明のトナー粒子の一例を示す。

【 0 0 7 9 】

この様に、本発明では、トナー粒子中に占める島部の割合を表す尺度として、トナー粒子の海島構造中における島部の占有状態をボロノイ分割して得られるボロノイ多角形の面積により示すものである。すなわち、本発明ではトナー粒子中に存在する島の重心に着目し、隣接し合う島の重心を結んで作られる垂直 2 等分線によって多角形を形成し、これらの多角形の面積を前記透過型電子顕微鏡より得られた撮影写真の結果に基づき電子顕微鏡装置に設置された画像解析装置により算出するものである。

【 0 0 8 0 】

ボロノイ多角形の面積が大きいものとは、隣接し合う島の重心間の距離が離れたものであることを示すものであり、すなわち、粒子中における島部の占有状態の疎な状態のものを示すものである。また、ボロノイ多角形の面積の小さいものとは隣接し合う島の重心間の距離が短く近接しているものであることを示し、すなわち粒子中の島の占有状態が密な状態であることを示すものである。本発明ではトナー粒子中の島部のボロノイ多角形については1000個のトナーについて測定を行い、平均値を算出したものである。

【0081】

なお、ボロノイ多角形を数学的に一般定義すると、以下に示される式で定義されるものである。

〈ボロノイ多角形の面積〉

2次元空間 R^2 、または3次元空間 R^3 における N 個の独立した点 $P(i)$ ($1 \leq i \leq N$) についてボロノイ多角形 $V(i)$ の集合は、

$$V(i) = \{X \mid |X - P(i)| < |X - P(j)| \text{ for all } j \neq i\}$$

(式中、 X 、 P は位置ベクトルで、 $| \quad |$ はユークリッド空間における距離を示す。)

この様に定義された $V(i)$ は R^2 ではボロノイ多角形、 R^3 ではボロノイ多面体を形成すると仮定し、 $V(i)$ と $V(j)$ とが隣合うときにボロノイ多角形の境界は、点 $P(i)$ と点 $P(j)$ を結ぶ線分の垂直二等分線の一部となるものと定義する。ユークリッド空間については、数理科学大辞典等に定義、記載されているとおりのものである

【0082】

また、本発明のトナー粒子の重心、及びトナー粒子中の各島の重心は画像のモーメントによって得られるもので、透過型電子顕微鏡装置に設置された画像解析装置では自動的に算出される。ここで、トナー粒子の重心座標は、トナー粒子の任意の点における微小面積の有する輝度値とその任意の点の座標値との積を求める。そして、トナー粒子全体に存在する全座標について、その輝度と座標値の積

を求め、その積の総和をトナー粒子の輝度（前述の様にして得られた各座標点における輝度値の総和）で除することで求められるものである。また、島の重心についても同様、島中の任意の座標点における輝度を求めることによって、島の重心も算出されるものである。この様に、本発明のトナー粒子の重心座標、及びトナー粒子中に存在する各島の重心座標とも各任意の点における輝度に基づき、すなわち画像の明暗から算出されるものである。

【0083】

本発明では、トナー粒子中の隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が20,000～120,000nm²であり、かつその面積の平均値の変動係数が25%以下のものである。本発明において、ボロノイ多角形の面積の変動係数は以下の式により算出されるものである。

$$\text{ボロノイ多角形の面積の変動係数} = \{S4 / K4\} \times 100 (\%)$$

〔式中、S4はトナー粒子に存在する島部のボロノイ多角形の面積の標準偏差を示し、K4はボロノイ多角形の面積の平均値を示す。〕

【0084】

また、本発明のトナー粒子中の隣接し合う島のボロノイ多角形の面積の平均値については、より好ましくは40,000～100,000nm²であり、かつその変動係数が20%以下である。

【0085】

本発明のトナー粒子中の隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値は20,000～120,000nm²の範囲内にあるものであるが、この範囲から外れたものは、トナー粒子中における島部の占有状況が好ましくないものとなり、例えば粒子中に島として存在する着色剤がトナー粒子中へ効果的に添加されていないことを示すもので、本発明の効果を見出すことが困難となり好ましくない。

【0086】

本発明のトナー粒子中の隣接し合う島より形成されるボロノイ多角形の面積の平均値の変動係数とは、ボロノイ多角形の面積のバラツキを特定するもの、すな

わちトナー粒子中における島部の占有状態のばらつきを特定するものであり、ボロノイ多角形の面積の平均値の変動係数が25%以下の範囲であればよく、好ましくは20%以下である。なお、変動係数が0%のとき、すなわち、ボロノイ多角形の面積の平均値にばらつきのない状態、換言すればトナー粒子中における島の占有状態に全くばらつきのない状態、どのトナー粒子も島の占有状態が同じものである必要性は全くないのである。

【0087】

本発明では、ボロノイ多角形の面積の平均値の変動係数が25%を超えてしまうと、すなわち、得られるボロノイ多角形の面積間にバラツキが大きくなりすぎるため画像形成時に本発明の効果を見出すことが極めて困難となり好ましくない。

【0088】

また、本発明では、トナー粒子の重心から特定範囲内に存在する島により形成されるボロノイ多角形の面積が、その範囲外に存在する島により形成されるボロノイ多角形の面積よりも小さいものであることを特徴としているものである。すなわち、本発明ではトナー粒子の重心から半径1000nmの外に存在する島によって形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が半径1000nm以内に存在する島によって形成されるボロノイ多角形の面積の平均値よりも大きいものであり、このことはトナー粒子中においては、島の分散状態がトナー粒子の重心からある程度離れた箇所ではまばらになっていることを意味するものである。この条件を満足することで、本発明のトナーではトナー粒子中において島を適度に粒子中に分散させ本発明で達成させた効果が見出されるものである。

【0089】

また、本発明では、ボロノイ多角形の面積が $160,000\text{nm}^2$ 以上となる島がトナー粒子1個中に5～30個存在するものであるが、これは島が適度に分散していることを示すことを意味するものであり、この様に適度に島同士が距離を有していることで、トナー粒子中において島が偏在することがなく、着色剤がトナー粒子中に効果的に添加されていることを意味するものである。

【0090】

また、本発明のトナーでは、トナー粒子が海島構造を有するものであるが、トナー粒子の外周に沿った領域において島の存在しない領域を有するものである。図 1 (a) 及び (b) の模式図において、トナー粒子断面の外周に沿って長さ a 、深さ b で示される領域が島を含まない領域である。すなわち、本発明のトナーでは、トナー粒子断面の外周に沿う領域において、深さ $100 \sim 200 \text{ nm}$ 、長さ $500 \sim 6000 \text{ nm}$ の島部を全く含まない領域を有するものであることが確認されている。

【0091】

本発明のトナーでは、この様にトナー粒子の外周に沿った特定領域内には島を存在させないことにより、特に島がトナー粒子からこぼれ落ちることを効果的に防ぐことを担っているものと推測され、更にトナー粒子に添加された結晶性物質や着色剤を適度に粒子内に分散させると共に加圧定着時において結晶性物質を効果的に滲出させるといったことにも作用させているものと推測されるものである。

【0092】

本発明のトナーは、前述の透過型電子顕微鏡により海島構造を有するものであることが認められるものであるが、トナー粒子中に添加される結晶性物質は結晶性物質の島が形成されており、着色剤は着色剤の島が形成されるもので、この様に添加剤の種類毎に複数種類の島が形成されているものである。これまで述べてきた特性は、同種、すなわち、結晶性物質の島間、あるいは着色剤の島間における特性であって異種の島間でのものではない。

【0093】

添加剤の異なる島、すなわち、結晶性物質の島と着色剤の島とは各々の輝度が異なるので、電子顕微鏡写真において容易に識別可能であり、前述した特性を算出する画像解析装置が誤って異種の島間の特性値を算出することはない様に設定されている。本発明のトナー粒子中における島について、結晶性物質の島は、フェレ径、島の形状係数、トナー粒子 1 個当たり存在する島の個数によって特定されるものであり、また着色剤の島は、ボロノイ多角形の面積によって特定されるものである。

【 0 0 9 4 】

また、本発明の海島構造を有するトナー粒子の海部は、樹脂から構成されているものである。

【 0 0 9 5 】

次に本発明のトナーの形状について詳細に説明する。

本発明で用いられるトナー粒子は、形状係数の変動係数が 1 6 % 以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が 2 7 % 以下であるトナー粒子から構成されるトナーを使用することで、トナー表面における外添剤の存在状態が均一になり、帯電量分布がシャープになるとともに高い流動性が得られる。その結果、現像性、細線再現性に優れ、安定したクリーニング性を長期にわたって形成することができる。

【 0 0 9 6 】

更に本発明者等は、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くなり、その部分が外添剤の埋没を促進させ、帯電量の変化、流動性、クリーニング性を低下させていることが判明した。

【 0 0 9 7 】

また、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では外添剤が埋没しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定される。即ち、角がないトナー粒子の割合を 5 0 個数 % 以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を 2 7 % 以下に制御されたトナー粒子から構成されるトナーを使用することによっても、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出した。

【 0 0 9 8 】

更に、トナーを特定の形状としてその形状を揃えた場合にも、外添剤の埋没が発生せず、且つ帯電量分布がシャープとなることが判明した。すなわち、形状係数が 1. 2 ~ 1. 6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 6 5 個数 % 以上であり、形状係数の変動係数が 1 6 % 以下であるトナーを使用することでも、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出

だした。

【 0 0 9 9 】

ここで、本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数について説明する。本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数とは、コールターカウンター T A - I I あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェイス（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては $100\mu\text{m}$ のものを用いて $2\mu\text{m}$ 以上の体積径、個数径を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布における累積 50 % の径、すなわち $D_n 50$ を表すものである。

【 0 1 0 0 】

トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

$$\text{個数変動係数} = [S / D_n] \times 100 (\%)$$

〔式中、S は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径 (μm) を示す。〕

【 0 1 0 1 】

本発明のトナーの個数変動係数は 27 % 以下であり、好ましくは 25 % 以下である。個数変動係数が 27 % 以下であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。

【 0 1 0 2 】

本発明の個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調整する方法がある。

【 0 1 0 3 】

次に、本発明のトナーの形状係数について説明する。本発明のトナーは、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下で、かつ、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下のものである。ここで、本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

$$\text{形状係数} = ((\text{最大径} / 2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$$

【0104】

ここで、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0105】

次に、本発明のトナーについて、角がないトナー粒子について説明する。ここで角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部又はストレスにより摩耗し易い様な突部を実質的に有しないトナー粒子を云い、すなわち、図7(a)に示す様に、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側を転がした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみ出さない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。

【0106】

また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線で挟んだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図7(b)及び(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0107】

角がないトナーの測定は、次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、更に拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を1000個のトナー粒子について行った。

【0108】

本発明のトナーにおいて、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であり、好ましくは70個数%以上である。角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などとのストレスにより微細な粒子の発生などがおこりにくくなり、いわゆる現像剤搬送部材表面に対する汚染を抑制することができ、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0109】

角がないトナーを得る方法は、特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0110】

また、本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0111】

相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0112】

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $1 \ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 ($0 \sim 0.23$: $0.23 \sim 0.46$: $0.46 \sim 0.69$: $0.69 \sim 0.92$: $0.92 \sim 1.15$: $1.15 \sim 1.38$: $1.38 \sim 1.61$: $1.61 \sim 1.84$: $1.84 \sim 2.07$: $2.07 \sim 2.30$: $2.30 \sim 2.53$: $2.53 \sim 2.76 \dots$) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

〔測定条件〕

1: アパーチャー: $100 \mu\text{m}$

2: サンプル調製法: 電解液 [ISOTON II (コールターサイエンティフィックジャパン社製)] $50 \sim 100 \text{ ml}$ に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 $10 \sim 20 \text{ mg}$ を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0113】

次に本発明のトナーの粒径について説明する。本発明で用いられるトナーの粒径は、個数平均粒径で $3 \sim 9 \mu\text{m}$ で、 $4.5 \sim 8.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である。この粒径は、トナーの製造方法において、凝集剤 (塩析剤) の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0114】

個数平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であることにより、転写効率を高めハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。トナーの粒度分布の算出、個数平均粒径の測定は、コールターカウンター TAI II、コールターマルチサイザー (いずれもコールター社製)、SLAD1100 (島津製作所社製レーザ回折式粒径測定装置) 等を用いて測定することができる。本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース (日科機社

製)、パーソナルコンピュータを接続し測定、算出したものである。

【0115】

次に本発明のトナーの製造方法について説明する。

本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるものであるが、この製造方法は、重合性単量体を懸濁重合法により重合して樹脂粒子を調製し、あるいは、必要な添加剤の乳化液を加えた液中（水系媒体中）にて単量体を乳化重合、あるいはミニエマルジョン重合を行って微粒の樹脂粒子を調製し、必要に応じて荷電制御性樹脂粒子を添加した後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造するものである。

【0116】

〈懸濁重合法〉

本発明のトナーを製造する方法の一例としては、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解させ、着色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0117】

〈乳化重合法〉

また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で塩析／融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。

すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上塩析、凝集、融着させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時にアルコールなど水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

【 0 1 1 8 】

本発明のトナーの製造方法においては、少なくとも重合性単量体に結晶性物質を溶かした後、重合性単量体を重合せしめる工程を経て形成した複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られるものである。本発明のトナーは、重合性単量体に結晶性物質を溶かすものであるが、これは溶解させて溶かすものでも、溶融して溶かすものであってもよい。

【 0 1 1 9 】

また、本発明のトナーの製造方法は、多段重合法によって得られる複合樹脂微粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるものであるが、多段重合法について以下に説明する。

【 0 1 2 0 】

〈多段重合法により得られる複合樹脂粒子の製造方法〉

本発明のトナーの製造方法は、以下に示す工程より構成されるものである。

1：多段重合工程

2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程

3：トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程

4：洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、

5：乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程

から構成される。

以下、各工程について、詳細に説明する。

【 0 1 2 1 】

〔多段重合工程〕

多段重合工程とは、オフセット発生防止したトナーを得るべく樹脂粒子の分子量分布を拡大させるために行う重合方法である。すなわち、1つの樹脂粒子において異なる分子量分布を有する相を形成するために重合反応を多段階に分けて行うものであって、得られた樹脂粒子がその粒子の中心より表層に向かって分子量勾配を形成させる様に意図して行うものである。例えば、はじめに高分子量の樹脂粒子分散液を得た後、新たに重合性単量体と連鎖移動剤を加えることによって低分子量の表層を形成する方法が採られている。

【 0 1 2 2 】

本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。この様な多段階重合反応によって得られたトナーでは破碎強度の観点から表層程低分子量のものが好ましい。

【 0 1 2 3 】

〈二段重合法〉

二段重合法は、結晶性物質を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【 0 1 2 4 】

この方法を具体的に説明すると、先ず、結晶性物質を単量体に溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体（例えば、界面活性剤水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第一段重合）することにより、結晶性物質を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【 0 1 2 5 】

次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単

量体とを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第二段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体の重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【 0 1 2 6 】

〈三段重合法〉

三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、結晶性物質を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。本発明のトナーでは上記の様な複合樹脂粒子として存在するものである。

【 0 1 2 7 】

この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理（第一段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）に添加するとともに、上記水系媒体中に、結晶性物質を単量体に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第二段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、結晶性物質を含有する樹脂（単量体の重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂－中間分子量樹脂）の分散液を調製する。

【 0 1 2 8 】

次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体とを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体を重合処理（第三段重合）することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体の重合体）からなる被覆層を形成する。上記方法において、中間層を組み入れることにより、結晶性物質を微細かつ均一に分散することができ好ましい。

【 0 1 2 9 】

本発明に係るトナーの製造方法においては、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの特徴である。すなわち、結晶性物質を含有する樹脂粒子（核粒子）または被覆層（中間層）を形成する際に、結晶性物質を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【 0 1 3 0 】

本発明でいう水系媒体とは、水 5 0 ～ 1 0 0 質量%と水溶性の有機溶媒 0 ～ 5 0 質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【 0 1 3 1 】

結晶性物質を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、結晶性物質を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができ、本発明の効果をより発揮することができ好ましい。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油溶性重合開始剤を用いても良い。

【 0 1 3 2 】

機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた結晶性物質が脱離が少なく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の結晶性物質を導入することができる。

【 0 1 3 3 】

ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、1 0 ～ 1 0 0 0 n m とされ、好ましくは 5 0 ～ 1 0 0 0 n m、更に好ましくは 3 0 ～ 3 0 0 n m である。ここで分散粒子径に分布を持たせることで、トナー粒子中における結晶性物質の相分離構造、すなわちフェレ径、形状係数及びこれらの変動係数を制御してもよい。

【 0 1 3 4 】

なお、結晶性物質を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子（核粒子）または被覆層であって、結晶性物質を含有しないものを得るためにも採用することができる。

【 0 1 3 5 】

この重合工程で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される質量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

本発明のトナーは、樹脂および着色粒子の表面に、塩析／融着法によって樹脂粒子を融着させてなる樹脂層を形成させて得られるものであるが、このことについて以下に説明する。

【 0 1 3 8 】

〔塩析／融着工程〕

この塩析／融着工程は、前記多段重合工程によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【 0 1 3 9 】

本発明でいう塩析／融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【 0 1 4 0 】

この塩析／融着工程では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【 0 1 4 1 】

〔熟成工程〕

熟成工程は、塩析／融着工程に後続する工程であり、樹脂粒子の融着後も温度を結晶性物質の融点近傍、好ましくは融点±20℃に保ち、一定の強度で攪拌を継続することにより、結晶性物質を相分離させる工程である。この工程において結晶性物質のフェレ径、形状係数及びこれらの変動係数を制御することが可能である。

【 0 1 4 2 】

着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

【 0 1 4 3 】

着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【 0 1 4 4 】

複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱することが必要である。

【 0 1 4 5 】

塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、 $(T_g + 10) \sim (T_g +$

50℃)とされ、特に好ましくは(T_g+15)～(T_g+40℃)とされる。
また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0146】

また、本発明においては樹脂粒子と着色剤を水系媒体中において塩析、凝集、融着させて着色粒子(本発明では、トナー粒子と呼ぶ)を得た後、前記トナー粒子を水系媒体から分離するとき、水系媒体中に存在している界面活性剤のクラフト点以上の温度で行うことが好ましく、更に好ましくは、クラフト点～(クラフト点+20℃)の温度範囲で行うことである。

【0147】

上記のクラフト点とは、界面活性剤を含有した水溶液が白濁化しはじめる温度であり、クラフト点の測定は下記のように行われる。

《クラフト点の測定》

塩析、凝集、融着する工程で用いる水系媒体すなわち界面活性剤溶液に、実際に使用する量の凝集剤を加えた溶液を調製し、この溶液を1℃で5日間貯蔵した。次いで、この溶液を攪拌しながら透明になるまで徐々に加熱した。溶液が透明になった温度をクラフト点として定義する。

【0148】

トナー粒子への過剰帯電を抑え、均一な帯電性を付与するという観点から、特に環境に対して帯電性を安定化し、維持する為に、本発明の静電荷像現像用トナーは、上記に記載の金属元素(形態として、金属、金属イオン等が挙げられる)をトナー中に250～20000ppm含有することが好ましく、更に好ましくは800～5000ppmである。

【0149】

また、本発明においては、凝集剤に用いる2価(3価)の金属元素と後述する凝集停止剤として加える1価の金属元素の合計値が350～35000ppmであることが好ましい。トナー中の金属イオン残存量の測定は、蛍光X線分析装置「システム3270型」〔理学電気工業(株)製〕を用いて、凝集剤として用いられる金属塩の金属種(例えば、塩化カルシウムに由来するカルシウム等)か

ら発する蛍光X線強度を測定することによって求めることができる。具体的な測定法としては、凝集剤金属塩の含有割合が既知のトナーを複数用意し、各トナー5gをペレット化し、凝集剤金属塩の含有割合（質量ppm）と、当該金属塩の金属種からの蛍光X線強度（ピーク強度）との関係（検量線）を測定する。次いで、凝集剤金属塩の含有割合を測定すべきトナー（試料）を同様にペレット化し、凝集剤金属塩の金属種からの蛍光X線強度を測定し、含有割合すなわち「トナー中の金属イオン残存量」を求めることができる。

【0150】

〔濾過・洗浄工程〕

この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0151】

〔乾燥工程〕

この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0152】

乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0153】

本発明のトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複

合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されることが好ましい。

このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0154】

また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

更に、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0155】

次に、トナー製造工程で用いられる各構成因子について、詳細に説明する。

（重合性単量体）

本発明に用いられる樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体を用いられる。また、下記のように構造中に酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有する単量体を少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0156】

（1）疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0157】

具体的には、モノビニル芳香族系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0158】

ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0159】

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0160】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられ、ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0161】

又、モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジオレ

フィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0162】

(2) 架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0163】

(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基 ($-COOH$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物、及び、(b) スルホン基 ($-SO_3H$) を有する α , β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0164】

(a) のカルボキシル基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらの Na、Zn 等の金属塩類等を挙げることができる。

【0165】

(b) のスルホン基を有する α , β -エチレン性不飽和化合物の例としては、スルホン化スチレン、及びその Na 塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、及びこれらの Na 塩等を挙げることができる。

【0166】

(4) 塩基性極性基を有するモノマー

塩基性極性基を有するモノマーとしては、(i) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(ii) (メタ)アクリル酸アミドあるいは、随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換さ

れた(メタ)アクリル酸アミド、(iii) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及び(iv) N, N-ジアリル-アルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(i)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーとして好ましい。

【0167】

(i)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げる事ができる。

【0168】

(ii)の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げる事ができる。

【0169】

(iii)のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げる事ができる。

【0170】

(iv)のN, N-ジアリル-アルキルアミンの例としては、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げる事ができる。

【0171】

(重合開始剤)

本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能で

ある。例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（例えば、4, 4' - アゾビス 4 - シアノ吉草酸及びその塩、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性を上昇させ、重合温度の低下が図れ、更に、重合時間の短縮が達成できる等好ましい面を有している。

【0172】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば、特に限定されるものではないが例えば50℃から90℃の範囲である。但し、過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）を組み合わせた常温開始の重合開始剤を用いることで、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0173】

（連鎖移動剤）

分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert - ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れることから好ましく用いられる。好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸n - ブチル、チオグリコール酸2 - エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。このうち、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点で、n - オクチル - 3 - メルカプトプロピオン酸エステルが、特に好ましい。

【0174】

(界面活性剤)

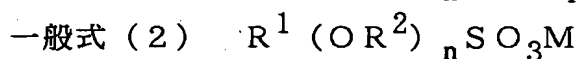
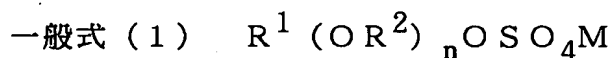
前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げる事ができる。

【0175】

イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0176】

本発明は、下記一般式（1）、（2）の界面活性剤が特に好ましく用いられる。



【0177】

一般式（1）、（2）において、 R^1 は炭素数6～22のアルキル基またはアリアルアルキル基を表すが、好ましくは炭素数8～20のアルキル基またはアリアルアルキル基であり、更に好ましくは炭素数9～16のアルキル基またはアリアルアルキル基である。

【0178】

R^1 で表される炭素数6～22のアルキル基としては、例えば、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-

ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、 R^1 で表されるアリールアルキル基としては、ベンジル基、ジフェニルメチル基、シンナミル基、スチリル基、トリチル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0179】

一般式(1)、(2)において、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基を表すが、好ましくは炭素数2～3のアルキレン基である。 R^2 で表される炭素数2～6のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられる。

【0180】

一般式(1)、(2)において、 n は1～11の整数であるが、好ましくは2～10、更に好ましくは2～5であり、特に好ましくは2～3である。

【0181】

一般式(1)、(2)において、 M で表される1価の金属元素としてはナトリウム、カリウム、リチウムが挙げられる。中でも、ナトリウムが好ましく用いられる。

【0182】

以下に、一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

化合物(101)： $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$

化合物(102)： $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_3OSO_3Na$

化合物(103)： $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2SO_3Na$

化合物(104)： $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_3SO_3Na$

化合物(105)： $C_8H_{17}(OCH_2CH(CH_3))_2OSO_3Na$

化合物(106)： $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$

【0183】

本発明においては、トナーの帯電保持機能を良好な状態に保ち、高温高湿下でのカブリ発生を抑え、転写性を向上させる観点から、また、低温低湿下での帯電量上昇を抑え、現像量を安定化させる観点から、上記記載の一般式(1)、(2)

) で表される界面活性剤の静電荷像現像用トナー中の含有量は、1～1000 ppmが好ましく、更に好ましくは5～500 ppmであり、特に好ましくは7～100 ppmである。

【0184】

本発明において、トナーに含有させる界面活性剤の量を上記記載範囲とすることで、本発明の静電荷像現像用トナーの帯電性は、環境の影響に左右されることなく、常に、均一で安定な状態で付与され維持されることが可能である。

【0185】

また、本発明の静電荷像現像用トナー中に含有される上記記載の一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の含有量は以下に示す方法によって算出される。

トナー1gを50mlのクロロホルムに溶解させ、100mlのイオン交換水でクロロホルム層より界面活性剤を抽出する。更に抽出を行ったクロロホルム層を100mlのイオン交換水でもう一度抽出を行い合計200mlの抽出液(水層)を得、この抽出液を500mlまで希釈する。

この希釈液を試験液として、JIS 33636項に規定された方法に従い、メチレンブルーで呈色させ、吸光度を測定し、別途作成した検量線より、トナー中の界面活性剤の含有量を測定するものである。

【0186】

また、一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の構造は、上記の抽出物を $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析し、構造決定した。

【0187】

本発明では、水系媒体中で調製した樹脂粒子の分散液から、樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩を凝集剤として好ましく用いることができるが、2価または3価の金属塩を凝集剤として用いることが更に好ましい。その理由は、1価の金属塩よりも2価、3価の金属塩の方が臨界凝集濃度(凝析値あるいは凝析点)が小さいため好ましい。

【0188】

また、本発明では、ノニオン性界面活性剤を使用することもでき、具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサ

イドとポリエチレンオキシドの組合せ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等が挙げられる。

【 0 1 8 9 】

本発明では、これらの界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが他の工程または他の目的で使用してもよい。

【 0 1 9 0 】

(樹脂粒子、トナーの分子量分布)

本発明のトナーは、その分子量分布のピーク又は肩が、100,000～1,000,000、及び1,000～50,000に存在することが好ましく、更に分子量分布のピーク又は肩が、100,000～1,000,000、25,000～150,000及び1,000～50,000に存在するものであることが好ましい。

【 0 1 9 1 】

樹脂粒子の分子量は、100,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000から50,000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましく、更に好ましくは、15,000～100,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。

【 0 1 9 2 】

前述のトナーあるいは樹脂の分子量測定方法は、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定がよい。すなわち、測定試料0.5～5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1.0ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1.0mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレン

ジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製の Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製の TSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。又、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、あるいはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0193】

（凝集剤）

本発明では、水系媒体中で調製した樹脂粒子の分散液から、樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩を凝集剤として好ましく用いることができるが、2価または3価の金属塩を凝集剤として用いることが更に好ましい。その理由は、1価の金属塩よりも2価、3価の金属塩の方が臨界凝集濃度（凝析値あるいは凝析点）が小さいため好ましい。

【0194】

本発明で用いられる凝集剤は、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩である1価の金属塩、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩やマンガン、銅等の2価の金属塩、鉄やアルミニウム等の3価の金属塩等が挙げられる。

【0195】

これら金属塩の具体的な例を以下に示す。1価の金属塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、2価の金属塩としては、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられ、3価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択されるが臨界凝集濃度の小さい2価や3価の金属塩が好ましい。

【0196】

本発明で云う臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標

であり、凝集剤を添加し、凝集が起こるときの凝集剤の添加濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著 高分子化学 17, 601 (1960) 等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ 電位を測定し、 ζ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0197】

本発明では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0198】

本発明では、金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0199】

(着色剤)

本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着して得られるものである。本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析／融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0200】

黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0201】

これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～

15質量%が選択される。

【0202】

磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0203】

有機顔料及び染料も従来公知のものを用いることができ、具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0204】

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0205】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0206】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0207】

また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C. I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C. I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【0208】

これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。また、顔料の添加量は、重合体に対して 2～20 質量%であり、好ましくは 3～15 質量%である。

【0209】

本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクト」と称する商品名で市販されている TTS、9S、38S、41B、46B、55、1

38S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「プレナクトAL-M」等が挙げられる。

【0210】

これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5質量%である。また、着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法が挙げられる。この様にして表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理されて得られるものである。

【0211】

(結晶性物質)

本発明に使用されるトナーは、結晶性物質を含有した樹脂粒子を水系媒体中において融着させ、熟成工程により結晶性物質を適度に凝集させて海島構造を形成させたトナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に結晶性物質を含有させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に結晶性物質が分散されたトナーを得ることができる。ここで、熟成工程とは、樹脂粒子の融着後も温度を結晶性物質の融点±20℃の範囲で攪拌を継続する工程をいうものである。

【0212】

本発明のトナーでは、離型機能を有する結晶性物質として、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等が好ましく、特に好ましくは、下記式で表されるエステル系化合物である。



式中、nは1～4の整数で、好ましくは2～4、更に好ましくは3～4、特に好ましくは4である。R₁、R₂は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。R₁は、炭素数1～40、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5がよい

。R₂は、炭素数1～40、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26
がよい。

【0213】

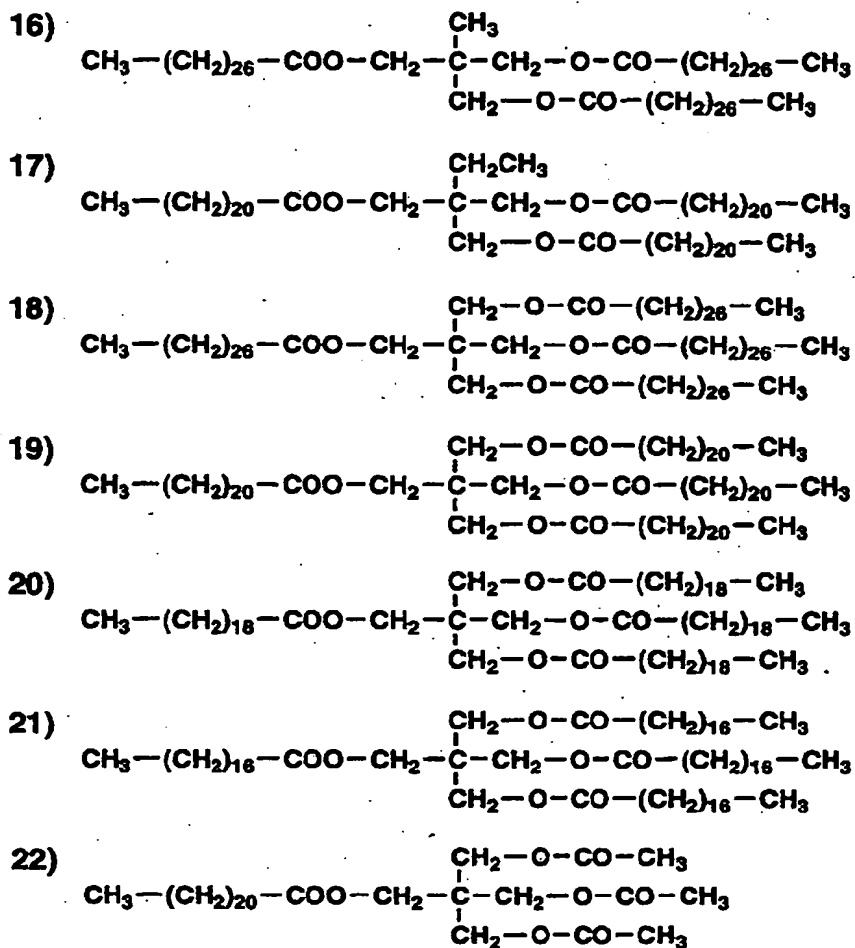
次に代表的な化合物の例を以下に示す。

【化1】

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 7)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 8)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 9)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0214】

【化 2】



【0 2 1 5】

また、本発明では結晶性物質として結晶性ポリエステルも用いることができるものであるが、結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリエステルが好ましい。

【0 2 1 6】

結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-

ーブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0217】

結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0218】

特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができ、これらのうち、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0219】

上記化合物の添加量は、トナー全体に対し1~30質量%、好ましくは2~20質量%、更に好ましくは3~15質量%である。

【0220】

(現像剤)

本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよく、一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5 μm 程度の磁性粒子を含有させた磁性一成分現像剤が挙げられいずれも

使用できる。

【 0 2 2 1 】

また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることもでき、この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 80 \mu\text{m}$ のものがよい。

【 0 2 2 2 】

キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMPATEC) 社製) により測定することができる。

【 0 2 2 3 】

キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【 0 2 2 4 】

次に本発明のトナーを用いる画像形成方法に用いる画像形成装置について説明する。

【 0 2 2 5 】

図 3 は本発明の画像形成装置の一例を示す断面構成図である。4 は被帯電体である感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に感光体層である有機光導電体 (OPC) を形成してなるもので矢印方向に所定の速度で回転する。

【 0 2 2 6 】

図 3 において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザ光源 1 から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー 2 により、図 3 の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正する $f \theta$ レンズ 3 を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。感光体ドラム 4 は、予め帯電器 5 により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【 0 2 2 7 】

感光体ドラム面上の静電潜像は、現像器 6 により現像され、形成された現像像はタイミングを合わせて搬送されてきた転写紙 8 に転写器 7 の作用により転写される。更に感光体ドラム 4 と転写紙 8 は分離器（分離極） 9 により分離されるが、現像像は転写紙 8 に転写担持されて、定着器 1 0 へと導かれ定着される。

【 0 2 2 8 】

感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器 1 1 にて清掃され、帯電前露光（PCL） 1 2 にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器 5 により、一様帯電される。

【 0 2 2 9 】

トナーリサイクルを行うための方式としては特に限定されるものではないが、例えば、クリーニング部で回収されたトナーを搬送コンベアあるいは搬送スクリユーによって補給用トナーホッパー、現像器あるいは補給用トナーと中間室によって混合して現像器へ供給する方法等をあげることができる。好ましくは現像器へ直接戻す方式あるいは中間室にて補給用トナーとリサイクルトナーを混合して供給する方法をあげることができる。

【 0 2 3 0 】

次に図 4 において、トナーのリサイクル部材斜視構成図の一例を挙げる。この方式は現像器へリサイクルトナーを直接戻す方式である。

【 0 2 3 1 】

クリーニングブレード 1 3 で回収された未転写トナーはトナークリーニング器 1 1 内の搬送スクリユーによってトナーリサイクルパイプ 1 4 に集められ、更にこのリサイクルパイプの受け口 1 5 から現像器 6 に戻され、再び現像剤として使用される。

【 0 2 3 2 】

図 4 は又、本発明の画像形成装置に着脱自在のプロセカートリッジの斜視図でもある。この図 4 では斜視構造を判りやすくするため感光体ユニットと現像剤ユニットを分離した図面になっているが、これを全部一体化したユニットとして着脱自在に画像形成装置に搭載できる。この場合、感光体、現像器、クリーニング器及びリサイクル部材が一体となりプロセカートリッジを構成している。

【 0 2 3 3 】

又、上記画像形成装置は、感光体ドラムと、帯電器、現像器、クリーニング器あるいはリサイクル部材等の少なくとも一つを含むプロセカートリッジを搭載する形態にすることもできる。

【 0 2 3 4 】

次に、転写紙は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【 0 2 3 5 】

又、クリーニングブレード 1 3 は、厚さ 1 ～ 3 0 m m 程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最も良く用いられる。これは感光体に圧接して用いられるため熱を伝え易く、本発明においては解除機構を設け、画像形成動作を行っていない時には感光体から離しておくのが望ましい。

【 0 2 3 6 】

本発明は、電子写真法による画像形成装置、特にコンピュータ等からのデジタル画像データで変調した変調ビームにより感光体上に静電潜像を形成する装置に使用することもできる。図 5 は、本発明のトナーに適用されるデジタル画像形成装置を示す概略図である。

【 0 2 3 7 】

近年、感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を現像して可視画像を得る電子写真等の分野において、画質の改善、変換、編集等が容易で高品質の画像形成が可能なデジタル方式を採用した画像形成方法の研究開発が盛んになされている。

【 0 2 3 8 】

この画像形成方法及び装置に採用されるコンピュータまたは複写原稿からのデ

デジタル画像信号により光変調する走査光学系として、レーザ光学系に音響光学変調器を介在させ、当該音響光学変調器により光変調する装置、半導体レーザを用い、レーザ強度を直接変調する装置があり、これらの走査光学系から一様に帯電した感光体上にスポット露光してドット状の画像を形成する。

【 0 2 3 9 】

前述の走査光学系から照射されるビームは、裾が左右に広がった正規分布状に近似した丸状や楕円状の輝度分布となり、例えばレーザビームの場合、通常、感光体上で主走査方向あるいは副走査方向の一方あるいは両者が $20 \sim 100 \mu\text{m}$ という極めて狭い丸状あるいは楕円状である。

【 0 2 4 0 】

本発明のトナーは、トナー像が形成された画像形成支持体を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法に好適に使用される。

【 0 2 4 1 】

図 6 は、本発明のトナーを用いた画像形成方法において使用する定着装置の一例を示す断面図であり、図 6 に示す定着装置 10 は、加熱ローラー 71 と、これに当接する加圧ローラー 72 とを備えている。なお、図 6 において、T は転写紙（画像形成支持体）上に形成されたトナー像である。

【 0 2 4 2 】

加熱ローラー 71 は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層 82 が芯金 81 の表面に形成されてなり、線状ヒーターよりなる加熱部材 75 を内包している。

芯金 81 は、金属から構成され、その内径は $10 \sim 70 \text{ mm}$ とされる。芯金 81 を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【 0 2 4 3 】

芯金 81 の肉厚は $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ とされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依存）とのバランスを考慮して決定される。例えば、 0.57 mm の鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を 0.8 mm とする必要がある。

【 0 2 4 4 】

被覆層 8 2 を構成するフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）および PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）などを例示することができる。

【 0 2 4 5 】

フッ素樹脂からなる被覆層 8 2 の厚みは 1 0 ～ 5 0 0 μ m とされ、好ましくは 2 0 ～ 4 0 0 μ m とされる。

【 0 2 4 6 】

フッ素樹脂からなる被覆層 8 2 の厚みが 1 0 μ m 未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、5 0 0 μ m を超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【 0 2 4 7 】

また、被覆層 8 2 を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。

【 0 2 4 8 】

被覆層 8 2 を構成する弾性体のアスカー C 硬度は、8 0 ° 未満とされ、好ましくは 6 0 ° 未満とされる。

【 0 2 4 9 】

また、弾性体からなる被覆層 8 2 の厚みは 0 . 1 ～ 3 0 mm とされ、好ましくは 0 . 1 ～ 2 0 mm とされる。

【 0 2 5 0 】

被覆層 8 2 を構成する弾性体のアスカー C 硬度が 8 0 ° を超える場合、および当該被覆層 8 2 の厚みが 0 . 1 mm 未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果（例えば、平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果）を発揮することができない。

【 0 2 5 1 】

加熱部材 7 5 としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。
加圧ローラー 7 2 は、弾性体からなる被覆層 8 4 が芯金 8 3 の表面に形成されてなる。被覆層 8 4 を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層 8 4 を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【 0 2 5 2 】

被覆層 8 4 を構成する弾性体のアスカー C 硬度は、 80° 未満とされ、好ましくは 70° 未満、更に好ましくは 60° 未満とされる。

【 0 2 5 3 】

また、被覆層 8 4 の厚みは $0.1 \sim 30 \text{ mm}$ とされ、好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ mm}$ とされる。

【 0 2 5 4 】

被覆層 8 4 を構成する弾性体のアスカー C 硬度が 80° を超える場合、および被覆層 8 4 の厚みが 0.1 mm 未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【 0 2 5 5 】

芯金 8 3 を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【 0 2 5 6 】

加熱ローラー 1 0 と加圧ローラー 7 2 との当接荷重（総荷重）としては、通常 $40 \sim 350 \text{ N}$ とされ、好ましくは $50 \sim 300 \text{ N}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 250 \text{ N}$ とされる。この当接荷重は、加熱ローラー 1 0 の強度（芯金 8 1 の肉厚）を考慮して規定され、例えば 0.3 mm の鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、 250 N 以下とすることが好ましい。

【 0 2 5 7 】

また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては $4 \sim 10 \text{ mm}$ であることが好ましく、当該ニップの面圧は $0.6 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることが好ましい。

【 0 2 5 8 】

図 6 に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度（加熱ローラー 10 の表面温度）が 1 5 0 ～ 2 1 0 ℃ とされ、定着線速が 8 0 ～ 6 4 0 mm / sec とされる。

【 0 2 5 9 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

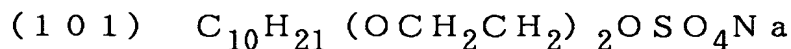
【 0 2 6 0 】

トナー用樹脂粒子の製造例

〔ラテックス 1 HML〕

（１）核粒子の調製（第一段重合）：

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5 0 0 0 ml のセパラブルフラスコにアニオン系界面活性剤



7. 0 8 g をイオン交換水 3 0 1 0 g に溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下 2 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌しながら、フラスコ内の温度を 8 0 ℃ に昇温させた。

【 0 2 6 1 】

この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9. 2 g をイオン交換水 2 0 0 g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 7 5 ℃ とした後、スチレン 7 0. 1 g、n-ブチルアクリレート 1 9. 9 g、メタクリル酸 1 0. 9 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下し、この系を 7 5 ℃ にて 2 時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第二段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1 H）」とする。

【 0 2 6 2 】

（２）中間層の形成（第二段重合）：

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 1 0 5. 6 g、n-ブチ

ルアクリレート 30.0 g、メタクリル酸 6.2 g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 5.6 g からなる単量体混合液に、結晶性物質として、上記式 (19) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (19)」という。) 98.0 g を添加し、90℃ に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0263】

一方、アニオン系界面活性剤 (上記式 (101)) 1.6 g をイオン交換水 2700 ml に溶解させた界面活性剤溶液を 98℃ に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス (1H) を固形分換算で 28 g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製) により、前記例示化合物 (19) の単量体溶液を 8 時間混合分散させ、乳化粒子 (油滴) を含む分散液 (乳化液) を調製した。

【0264】

次いで、この分散液 (乳化液) に、重合開始剤 (KPS) 5.1 g をイオン交換水 240 ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750 ml とを添加し、この系を 98℃ にて 12 時間にわたり加熱攪拌することにより重合 (第二段重合) を行い、ラテックス (高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液) を得た。これを「ラテックス (1HM)」とする。

【0265】

前記ラテックス (1HM) を乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、ラテックスに取り囲まれなかった例示化合物 (19) を主成分とする粒子 (400 ~ 1000 nm) が観察された。

【0266】

(3) 外層の形成 (第三段重合) :

上記の様に得られたラテックス (1HM) に、重合開始剤 (KPS) 7.4 g をイオン交換水 200 ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃ の温度条件下に、スチレン 300 g、*n*-ブチルアクリレート 95 g、メタクリル酸 15.3 g、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 10.4 g からなる単量体混合液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、2 時間にわたり加熱攪

拌することにより重合（第三段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0267】

このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は122nmであった。

【0268】

〔ラテックス2HML〕

界面活性剤（101）に代えて、アニオン系界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gを使用したこと以外は、調製例1と同様にして、ラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有する複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（2HML）」とする。

【0269】

このラテックス（2HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0270】

〔着色粒子1～16及び比較用着色粒子1～8の製造〕

アニオン系界面活性剤（101）59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解し、この溶液を攪拌しながら、カーボンプラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下「着色剤分散液1」という。）を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒径で89nmであった。

【 0 2 7 1 】

ラテックス 1 H M L 4 2 0 . 7 g (固形分換算) と、イオン交換水 9 0 0 g と、着色剤分散液 1 1 6 6 g とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器 (四つ口フラスコ) に入れ攪拌した。容器内の温度を 3 0 ° C に調製した後、この溶液に 5 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えて p H を 8 ~ 1 0 . 0 に調製した。

【 0 2 7 2 】

次いで、塩化マグネシウム・6水和物 1 2 . 1 g をイオン交換水 1 0 0 0 m l に溶解した水溶液を、攪拌下、3 0 ° C にて 1 0 分間かけて添加した。3 分間放置した後に昇温を開始し、この系を 6 ~ 6 0 分間かけて 9 0 ° C まで昇温し、会合粒子の生成を行った。その状態で、「コールターカウンター T A - I I 」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が 4 ~ 7 μ m になった時点で、塩化ナトリウム 8 0 . 4 g をイオン交換水 1 0 0 0 m l に溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、更に熟成処理として液温度 8 5 ~ 9 8 ° C にて 2 ~ 1 2 時間にわたり加熱攪拌することにより、粒子の融着及び結晶性物質の相分離を継続させた (熟成工程) 。

【 0 2 7 3 】

その後、3 0 ° C まで冷却し、塩酸を添加して p H を 2 . 0 に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、4 5 ° C のイオン交換水で繰り返し洗浄を行い、その後、4 0 ° C の温風で乾燥することにより、着色粒子を得た。

【 0 2 7 4 】

前記凝集工程の p H、熟成処理工程の温度、熟成時間、攪拌強度を制御することにより、結晶性物質、着色剤分散状態、形状および形状係数の変動係数を制御し、更に、液中分級により、トナー粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して、表 1 ~ 表 3 に示す分散状態、形状特性および粒度分布特性、及び海島構造の特性を有する着色粒子からなる着色粒子 1 ~ 1 6 および比較用着色粒子 1 ~ 8 を得た。

【 0 2 7 5 】

【表 1】

	フェレ水平 径の平均値 (nm)	フェレ水平 径の変動係 数(%)	トナー1個に 存在する個 数	トナー1個あ たりに存在す る個数が1～ 20個である 割合(%)	形状係数 の平均値	形状係数 の変動係 数	形状係数100 ～120の割合	形状係数240 以上の割合
実施例1	510	24	12	100	184	25.1	3.2	4.8
実施例2	565	31	11	100	165	24.5	2.8	6.8
実施例3	542	23	18	100	173	27.1	2.9	4.8
実施例4	622	34	16	100	180	29.5	4.2	6.7
実施例5	486	22	12	99.9	177	27.4	3.8	5.6
実施例6	526	26	8	99.9	164	22.5	2.7	4.2
実施例7	694	30	10	99.8	159	26.9	3.5	4.8
実施例8	422	32	9	99.7	173	21.8	4.1	6.3
実施例9	594	29	9	99.8	177	24.5	3.5	7.6
実施例10	563	26	11	99.6	172	22.1	2.7	5.7
実施例11	484	31	10	99.6	180	26.2	4.4	5.5
実施例12	552	32	13	99.7	189	27.5	3.6	5.9
実施例13	622	33	8	99.8	212	34.4	7.8	14.5
実施例14	726	29	14	99.6	135	37	21	12
実施例15	460	28	22	99.1	148	22.1	4.8	1.4
実施例16	180	42	18	99.4	165	24.6	3.4	2.6
比較例1	186	44	4	97.8	135	37.8	32.1	7.1
比較例2	970	46	24	98.8	230	45.4	7.2	43.2
比較例3	171	43	26	97.5	132	36.8	15	9.9
比較例4	167	42	23	98.8	248	44.3	2.1	47.8
比較例5	191	43	5	98.6	270	38	4.4	76.9
比較例6	942	44	26	98.4	135	37.5	55.3	2.6
比較例7	980	41	4	98.8	234	36.8	6.1	44.8
比較例8	922	43	5	98.1	127	37.1	67.5	1.8

【0276】

【表 2】

	ポリゴン形の面積の平均値	ポリゴン形の面積の変動係数(%)	ポリゴン形の面積1600nm ² 以上の成分の割合(%)	ナ-粒子重心から半径1μm以内のポリゴン形の面積の平均値(nm ²)	ナ-粒子重心から半径1μm外のポリゴン形の面積の平均値(nm ²)	ナ-外周に接するポリゴン形の面積が1600nm ² 以上となる島の個数
実施例1	84,200	10.5	7.2	76,700	98,500	11
実施例2	76,500	19.5	3.5	66,500	79,600	13
実施例3	66,400	14.1	6.1	62,500	68,800	14
実施例4	96,200	18.2	7.2	86,400	99,600	24
実施例5	77,400	9.9	14.6	71,500	79,400	27
実施例6	46,500	15.8	12.5	42,600	48,800	16
実施例7	86,800	10.8	17.3	81,200	87,900	17
実施例8	76,300	12.8	14.2	74,800	77,600	8
実施例9	116,600	23.9	18.3	108,000	119,000	28
実施例10	27,500	7.7	3.6	21,200	35,400	6
実施例11	96,400	18.1	2.5	97,600	92,200	2
実施例12	439,000	31.2	32.1	432,000	458,300	51
実施例13	66,800	18.6	7.4	64,500	69,700	6
実施例14	44,200	19.5	4.6	43,500	45,900	12
実施例15	76,500	6.5	5.6	74,600	78,500	27
実施例16	88,400	7.1	4.3	86,100	89,700	22
比較例1	55,430	16.1	4.1	54,120	57,300	11
比較例2	64,200	15.8	4.4	63,400	66,500	25
比較例3	74,200	16.2	4.8	73,100	74,900	15
比較例4	46,350	18.2	4.4	44,500	47,500	17
比較例5	84,200	17.6	3.5	81,200	85,600	11
比較例6	64,300	16.7	8.8	61,200	65,800	10
比較例7	78,200	16.9	4.7	74,300	79,800	7
比較例8	79,600	13.4	9.5	77,600	81,300	12

【0277】

【表 3】

	着色粒子番号	個数平均 粒径(μm)	形状係数1.2 ~1.6の割合 (%)	形状係数の 変動係数(%)	角がないナ ー粒の割合 (%)	個数分布の 変動係数 (%)	m1とm2と の和M(%)
実施例1	着色粒子1	4.2	65.8	15.8	61	24.2	70.8
実施例2	着色粒子2	4.8	65.4	15.4	52	24.5	65.5
実施例3	着色粒子3	5.1	65.1	15.2	48	26.4	72.7
実施例4	着色粒子4	5.2	59.1	19.4	57	25.8	74.6
実施例5	着色粒子5	6.5	67.8	14.8	44	30.1	64.5
実施例6	着色粒子6	5.8	60.6	16.5	55	26.7	54.2
実施例7	着色粒子7	6.2	58.1	21.4	46	27.6	74.5
実施例8	着色粒子8	7.6	42.8	30.5	39	32.5	38.6
実施例9	着色粒子9	5.2	67.1	14.2	59	26.2	70.2
実施例10	着色粒子10	5.7	65.7	15.4	58	25.4	72.4
実施例11	着色粒子11	6.2	68.4	15.8	55	25.8	73.4
実施例12	着色粒子12	4.5	67.5	15.5	62	26.5	70.2
実施例13	着色粒子13	4.1	66.4	14.4	52	26.5	71.2
実施例14	着色粒子14	5.4	71.2	13.8	54	25.1	74.1
実施例15	着色粒子15	5.7	72.3	14.5	62	23.7	70.6
実施例16	着色粒子16	5.8	69.5	15.4	60	24.6	70.5
比較例1	比較用着色粒子1	4.6	66.5	14.8	52	23.4	73.4
比較例2	比較用着色粒子2	5.7	71.2	15.7	51	25.1	74
比較例3	比較用着色粒子3	5.4	67.5	14.5	53	24.1	70.8
比較例4	比較用着色粒子4	4.7	66.4	14.9	52	26.2	72.1
比較例5	比較用着色粒子5	5.8	64.1	15.4	53	26.7	73.4
比較例6	比較用着色粒子6	5.6	65.6	15.2	54	26.4	71.2
比較例7	比較用着色粒子7	5.4	67.8	14.8	51	23.7	72.4
比較例8	比較用着色粒子8	4.6	69.8	15.7	52	25.9	71.1

【0278】

以上の様にして得られた着色粒子1～16及び比較用着色粒子1～8の各々に、疎水性シリカ0.8質量部、疎水性酸化チタン1.0質量部を添加し、101のヘンシェルミキサーの回転翼の周速を30m/sに設定し25分間混合した。なお、これらの着色粒子について、外部添加剤の添加によってその形状や粒径は変化しないものである。

【0279】

キャリアの製造

フェライト芯材の製造

MnOを18mol%、MgOを4mol%、Fe₂O₃を78mol%を湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤およびバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃で3時間本焼成を行い、抵抗値4.3×10⁸Ω・cmのフェライト芯材

粒子を得た。

【0280】

被覆用樹脂の製造

先ず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロヘキシルメタクリレート／メチルメタクリレート（共重合比5／5）の共重合体を合成し、体積平均一次粒径0.1 μ m、重量平均分子量（Mw）200,000、数平均分子量（Mn）91,000、Mw／Mn＝2.2、軟化点温度（Tsp）230℃およびガラス転移温度（Tg）110℃の樹脂微粒子を得た。なお、前記樹脂微粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマ一量を510ppmとした。

【0281】

次に、フェライト芯材粒子100質量部と前記樹脂微粒子2質量部とを攪拌羽根付き高速攪拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して機械的衝撃力の作用を利用して体積平均粒径61 μ mの樹脂被覆キャリアを得た。

【0282】

現像剤の製造

外部添加剤が添加された着色粒子の各々と、キャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。

【0283】

感光体P1の製造

長さ380mm、直径60mmの円筒状導電性支持体上に下記の塗布液を塗布し、感光体P1を作製した。

<下引き層>

チタンキレート化合物（TC-750 松本製薬社製）	30g
シランカップリング剤（KBM-503 信越化学社製）	17g
2-プロパノール	150ml

上記塗布液を用いて円筒状導電性支持体上に、膜厚0.5 μ mとなるよう塗布した。

【 0 2 8 4 】

＜電荷発生層＞

Y型チタニルフタロシアニン（Cu-K α 特性X線回折スペクトル測定で、ブラッグ角 2θ （ $\pm 0.2^\circ$ ）の 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン） 60 g

シリコーン変性ブチラル樹脂（X-40-1211M：信越化学社製）

700 g

2-ブタノン

2000 ml

を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。

この塗布液を前記下引き層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【 0 2 8 5 】

＜電荷輸送層＞

電荷輸送物質 N-（4-メチルフェニル）-N- {4-（ β -フェニルスチリル）フェニル} -p-トルイジン 225 g

ポリカーボネート（粘度平均分子量30,000） 300 g

酸化防止剤（例示化合物1-3） 6 g

ジクロロメタン 2000 ml

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【 0 2 8 6 】

＜保護層＞

メチルトリメトキシシラン 150 g

ジメチルジメトキシシラン 30 g

反応性電荷輸送性化合物（例示化合物B-1） 15 g

ポリフッ化ビニリデン粒子（体積平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ） 10 g

酸化防止剤（例示化合物2-1） 0.75 g

2-プロパノール 75 g

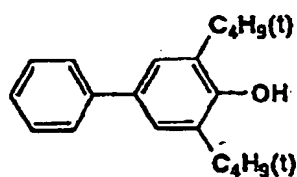
3%酢酸 5 g

を混合し、樹脂層用の塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により厚さ $2 \mu\text{m}$ の樹脂層を形成し、 120°C 、1 時間の加熱硬化を行い、シロキサン樹脂層を形成し、感光体 P 1 を作製した。

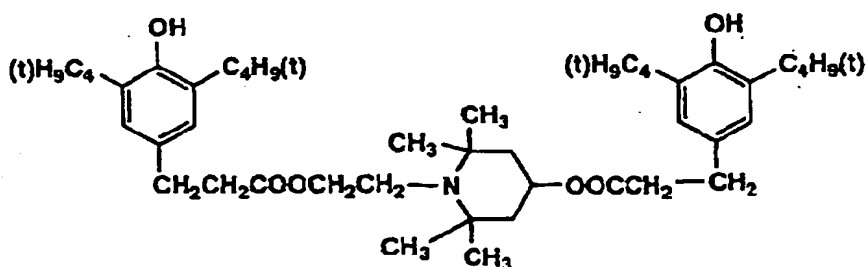
【 0 2 8 7 】

【化 3】

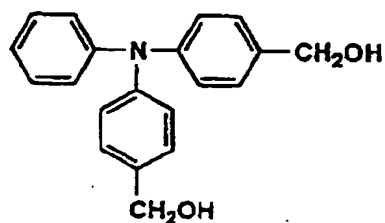
1-3



2-1



(B-1)



【 0 2 8 8 】

評価機として、図 5 に記載の画像形成プロセスを有するデジタル複写機（コロナ帯電、レーザ露光、反転現像、静電転写、爪分離、クリーニングブレードを有する）に、感光体（P 1）及び各現像剤を搭載し評価した。上記デジタル複写機

は以下の条件に設定し評価を行った。

【0289】

帯電条件

帯電器；スコトロン帯電器、初期帯電電位を -750 V

露光条件

露光部電位を -50 V にする露光量に設定。

現像条件

DCバイアス； -550 V

転写極；コロナ帯電方式

【0290】

また、定着装置としては、芯金として鉄を使用し、表面を厚さ $25\text{ }\mu\text{ m}$ のPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）で被覆された表面粗さ R_a が $0.8\text{ }\mu\text{ m}$ の加熱ローラーを使用し、加圧ローラーとして鉄の芯金を使用し、HTVシリコンゴムの上に厚み $120\text{ }\mu\text{ m}$ のPFAチューブを被覆した表面粗さ R_a が $0.8\text{ }\mu\text{ m}$ の加圧ローラーを用いた。なお、ニップ幅は 3.8 mm であり、線速は 420 mm/sec である。

【0291】

なお、定着装置のクリーニング機構及びシリコンオイル供給機構は装着していない。定着の温度は加熱ローラーの表面温度で制御し、 165°C の設定温度とした。

【0292】

複写条件は、低温低湿環境（ 10°C 、 $20\%\text{ RH}$ ）にて連続50万コピー行い、コピー画像の耐オフセット性、製本時の汚れ、標準光沢度、クリーニング性、感光体のフィルミング発生について以下の評価基準にて評価を行った。

【0293】

評価は、画素率が7%の文字画像、人物顔写真画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像をA4中性紙での複写を行い、1000枚毎にハーフトーン、ベタ白画像、ベタ黒画像、細線画像を評価した。

【0294】

耐オフセット性

A 4 サイズの転写紙に 1 0 0 0 枚連続印字した後、白紙を印字し、オフセットによる白紙への汚れの発生状況とヒートローラー表面のトナー汚れを目視にて評価した。なお、評価に使用する転写紙としては上質紙 200 g/m^2 の厚紙を使用し、紙進行方向（熱ローラー周方向）に平行な、幅 0.3 mm、長さ 150 mm の線画像を形成した。

◎：白紙上の画像オフセット、ヒートローラー上のトナー汚れ共に全く見られない

○：白紙上の画像オフセット発生は確認されないが、ヒートローラー上にトナー汚れが認められる。

×：白紙上に画像オフセットが確認される。

評価ランクは、◎、○は合格、×は不合格である。

【0295】

製本時の汚れ

64 g/m^2 の普通紙に両面印刷し、一冊あたり 100 枚の冊子としたのち、20 回手めくりした時の白地部の汚れを観察した。

・ランク A：画像上に汚れの発生が無い

・ランク B：画像上にごく軽微な汚れが発生。（実用上全く問題無いレベル）

ランク C：画像上に軽微な汚れが発生（実用上問題無いレベル）

ランク D：画像上に汚れがあり、実用に適さない

評価ランクは、A、B、C を合格、D を不合格とした。

【0296】

標準光沢度

標準光沢度は、記録材を画像形成材料（静電荷像現像用トナー等）が 90% 以上被覆している画像部分において、入射角 75° にてグロスメーター VGS-1D（日本電色工業（株）社製）により測定した。

標準光沢度は、17～37 であれば適度な光沢により写真画像に立体感があり、文字も読みやすい。

◎：標準光沢度 22～32、

○：標準光沢度 17～22 または、標準光沢度 32～37

×：標準光沢度 17 未満、または 37 以上

評価ランクは、◎、○を合格、×を不合格とした。

【0297】

感光体フィルミング

前述の連続 50 万コピー後の感光体表面を目視にて観察することにより、フィルミングの有無を判定した。

【0298】

ハーフトーンの均一性

前述の連続 50 万コピー後の感光体フィルミング、転写性変動によるハーフトーン画像の均一性を評価した。ランクを下記として評価した。

ランク A：ムラの無い均一な画像

ランク B：スジ状の極めて薄いムラが存在

ランク C：スジ状の薄いムラが数本存在するが実用上問題ないレベル

ランク D：スジ状のはっきりしたムラが数本以上存在

評価ランクは、A～Cを合格、Dを不合格とした。

【0299】

微細ドットのチリ

画像全面に 10%網点画像を形成し、ルーペにてドット周辺のチリを観察した。チリがほとんど検知できないモノを「◎」、微かにチリがあるが、注視しなければ気づかない程度を「○」、チリが容易に検知できるものを「×」とした。

評価結果を表 4 に示した。

【0300】

【表 4】

	オフセット	製本時の汚れ	標準光沢度	感光体のトナー フィルミング	ハーフトーン の均一性	微細ドット のチリ
実施例1	◎	A	◎	50万枚迄なし	A	◎
実施例2	◎	A	◎	50万枚迄なし	B	◎
実施例3	◎	B	◎	50万枚迄なし	B	◎
実施例4	◎	B	◎	50万枚迄なし	B	◎
実施例5	◎	C	◎	50万枚迄なし	B	○
実施例6	◎	C	○	50万枚迄なし	B	○
実施例7	◎	C	○	50万枚迄なし	B	○
実施例8	◎	C	○	50万枚迄なし	C	○
実施例9	◎	A	◎	50万枚迄なし	A	○
実施例10	◎	A	◎	50万枚迄なし	A	○
実施例11	◎	A	◎	50万枚迄なし	B	○
実施例12	◎	A	◎	50万枚迄なし	B	○
実施例13	○	C	○	50万枚迄なし	B	○
実施例14	○	C	○	50万枚迄なし	B	○
実施例15	○	C	○	50万枚迄なし	B	○
実施例16	○	C	○	50万枚迄なし	B	○
比較例1	x	D	x	3万枚で発生	D	○
比較例2	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例3	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例4	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例5	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例6	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例7	x	D	x	5万枚で発生	D	x
比較例8	x	D	x	5万枚で発生	D	x

【0301】

前記実施例からも明らかな様に、本願発明に係るトナーである実施例1～16を用いることにより、耐オフセット性を有し、かつ、適度な光沢を有する画像が得られることが確認された。また、本発明のトナーでは、離型性能を有する結晶性物質が定着像表面に滲出するため、擦りに対して強く、製本時など印刷物を重ねて保存しても、他の転写紙を汚染することがないことが確認された。更に、トナーから遊離する結晶性物質が少なくなることで、感光体のフィルミング発生せず、流動性も向上するためクリーニング性に優れるといった画像特性の優れたトナーであることが確認された。

【0302】

【発明の効果】

前記実施例からも明らかな様に、本発明のトナー、すなわち、海島構造を有するトナー粒子中において、結晶性物質である島部分の占有状況を均一に制御する

ことが可能になった結果耐オフセット性を飛躍的に向上させ、トナー粒子中からの結晶性物質や着色剤の脱落を最小限に抑えることを可能にした結果感光体へのフィルミングの防止を達成させた。

【 0 3 0 3 】

また、従来のトナーでは海島構造を有しているものといわれながらトナー粒子中に添加剤を全く含まず海島構造を有さぬトナーが一定割合存在していたが、本発明ではトナー粒子中には確実に添加剤である結晶性物質を含有させることを可能にした結果、完全なオイルレス定着を可能にした。

【 0 3 0 4 】

更に、定着像表面にも摩擦係数の低い離型剤による保護層が形成されることで製本時の汚れ発生を解消することを達成し、得られた画像についても適度な光沢を有するとともに細線再現性の優れたデジタル画像の忠実な再現を達成した。

【 0 3 0 5 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の海島構造を有するトナー粒子または本発明外の海島構造を有するトナー粒子を説明する模式図である。

【図 2】

本発明の海島構造を有するトナー粒子をボロノイ多角形によって分割した模式図である。

【図 3】

本発明に適用される画像形成装置の一例を示す断面構成図。

【図 4】

トナーのリサイクル部材斜視構成図。

【図 5】

本発明に適用されるデジタル画像形成装置の概略図である。

【図 6】

本発明に適用される定着装置の概略断面図

【図 7】

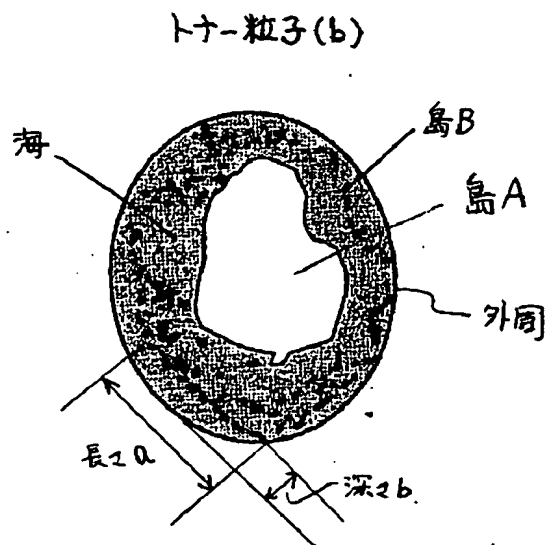
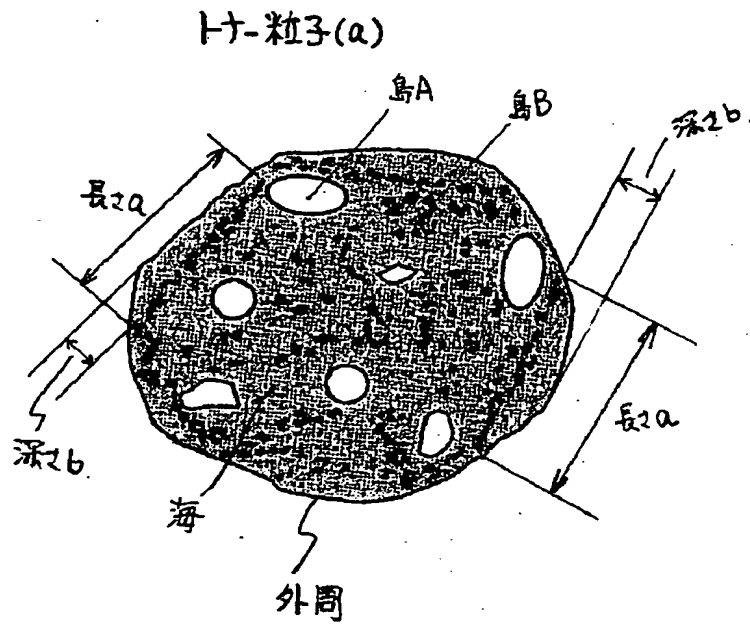
角なしまたは角ありトナーを説明する模式図である。

【符号の説明】

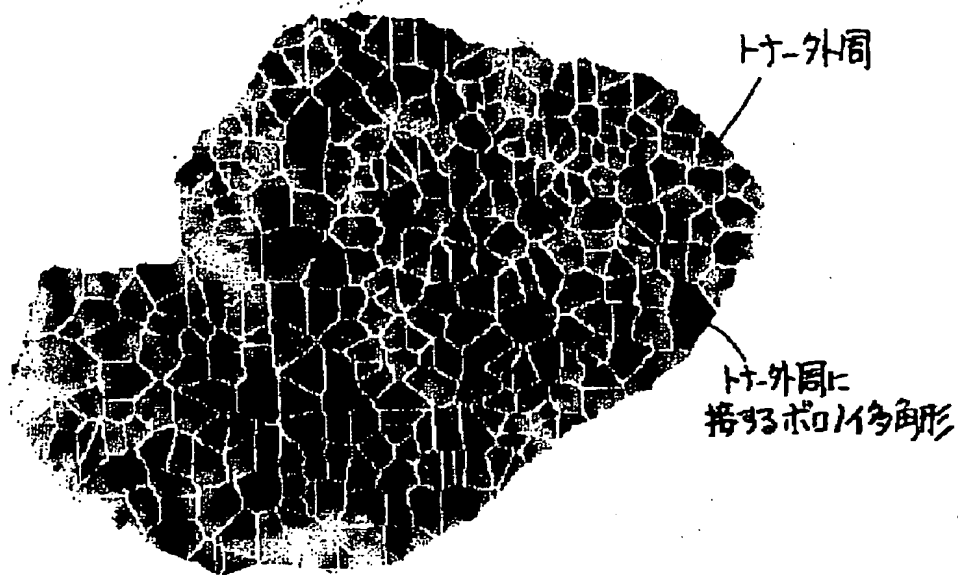
- 1 半導体レーザ光源
- 2 ポリゴンミラー
- 3 $f\theta$ レンズ
- 4 感光体ドラム
- 5 帯電器
- 6 現像器
- 7 転写器
- 8 転写紙
- 9 分離器
- 10 定着器
- 11 クリーニング器
- 12 帯電前露光
- 13 クリーニングブレード
- 14 トナーリサイクルパイプ
- 15 リサイクルパイプの受け口
- 71 加熱ローラ
- 72 加圧ローラ
- 75 加熱部材
- 81 加熱ローラの芯金
- 82 加熱ローラの被覆層
- 83 加圧ローラの芯金
- 84 加圧ローラの被覆層

【書類名】 図面

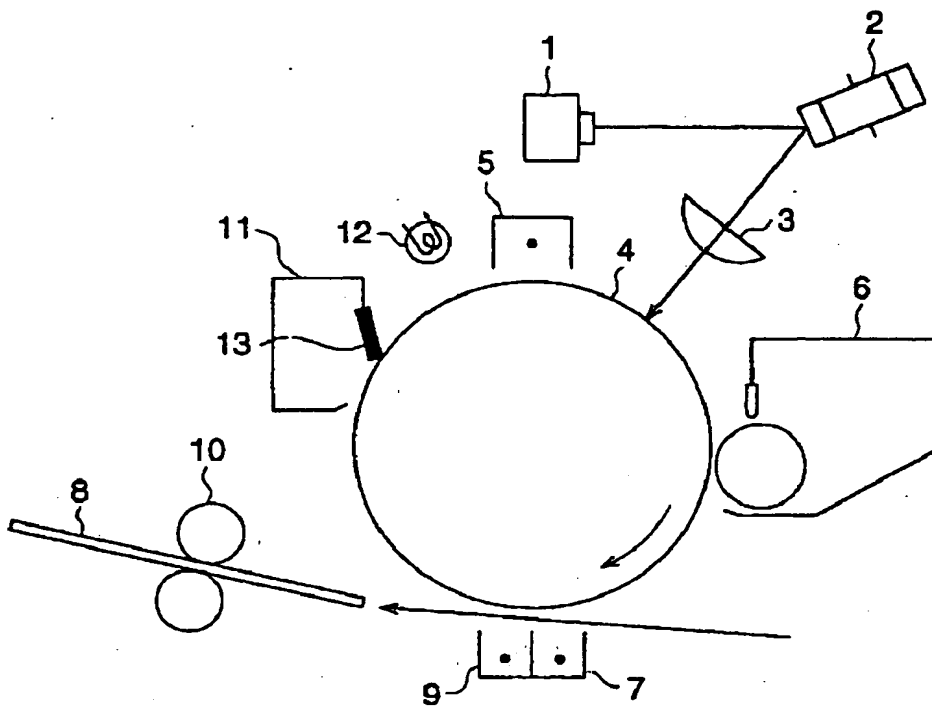
【図 1】



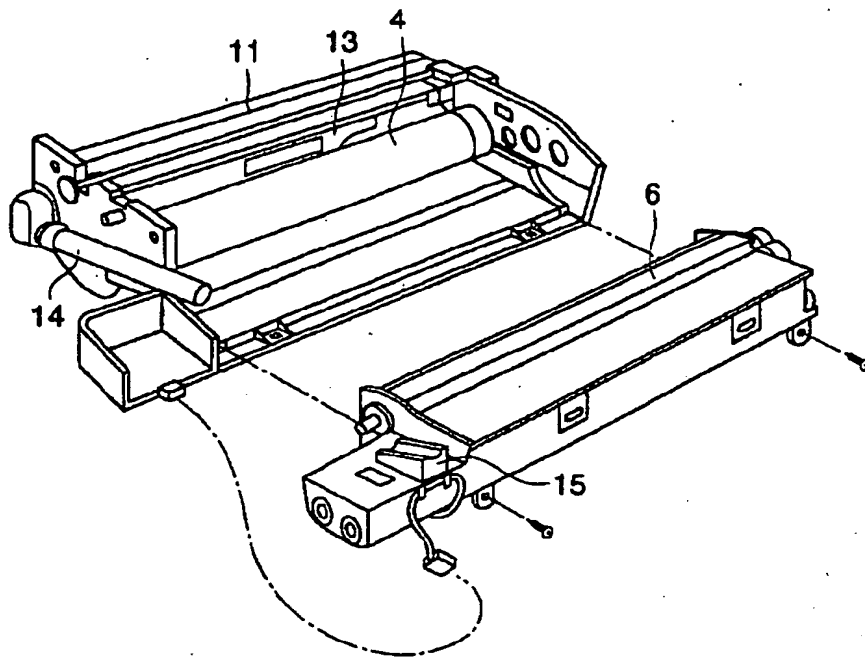
【図2】



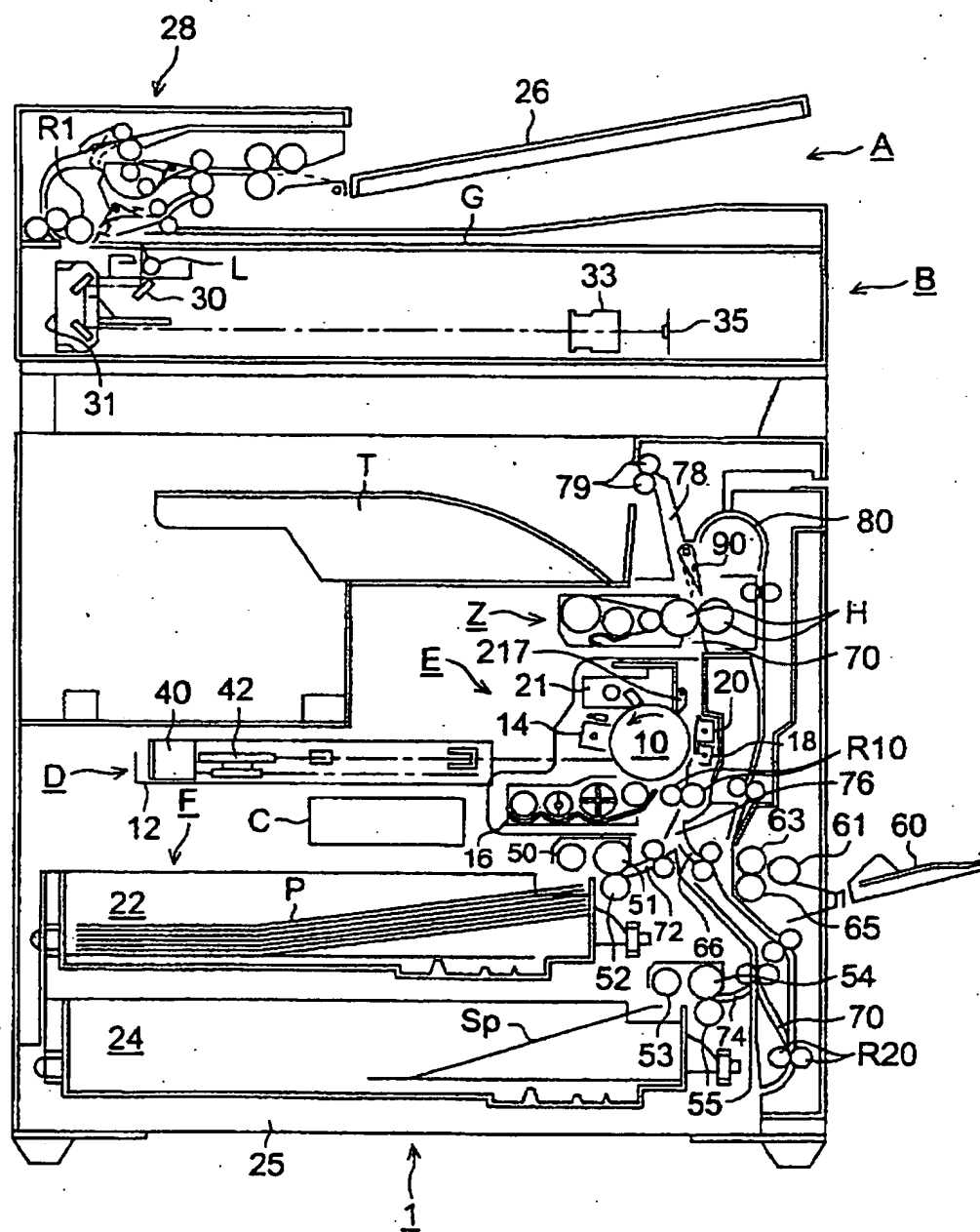
【図 3】



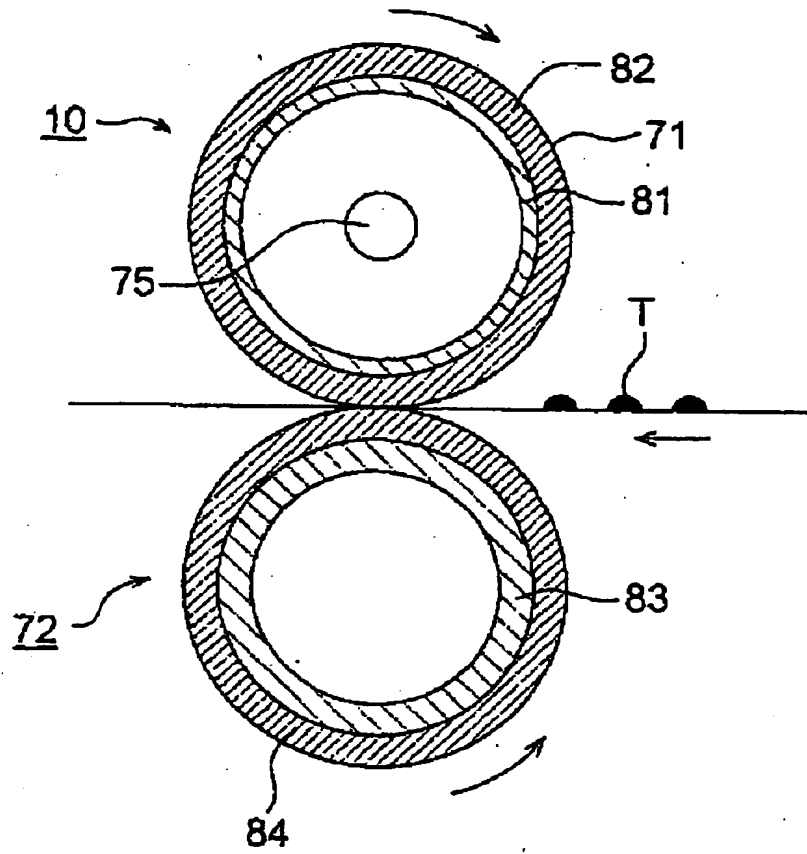
【図4】



【図5】

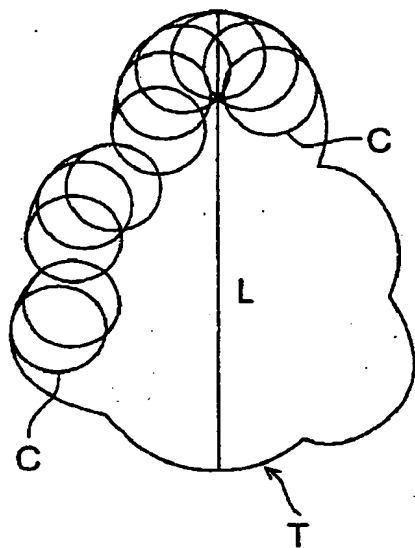


【図 6】

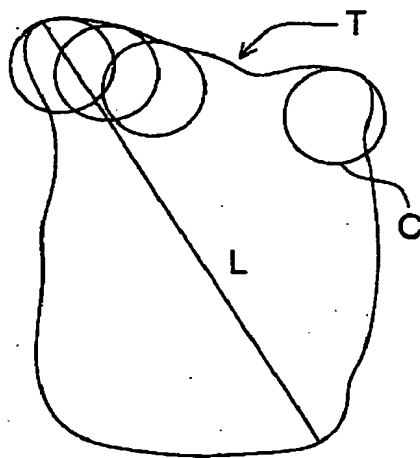


【図 7】

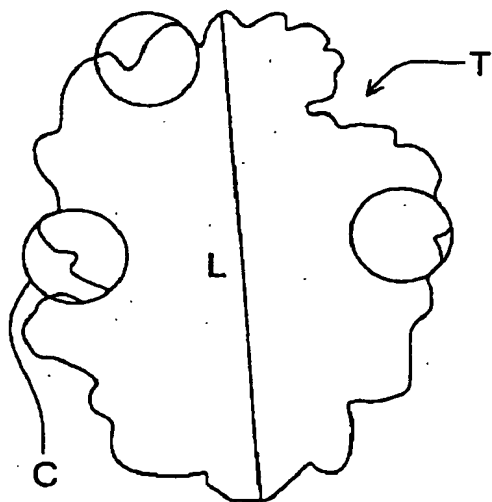
(a) 角がないトナー粒子



(b) 角があるトナー粒子



(c) 角があるトナー粒子



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オイルレス定着に対応可能であり、耐オフセット性を有し、感光体フィルムリング発生させず、流動性の向上した静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性物質とを含有し、かつトナー粒子が海島構造を有するものであり、該島にあたる部分のフェレ水平径の平均値が200～900nmであり、フェレ水平径の変動係数が40%以下である静電荷像現像用トナー。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-010347
受付番号	50100065228
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 1月18日
-------	-------------

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 10347

【補正をする者】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【発送番号】 005165

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 特許出願人

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 1 0 3 4 7
受付番号	5 0 1 0 0 2 7 3 8 0 8
書類名	手続補正書
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 3 年 3 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 3 年 2 月 2 7 日
-------	--------------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社